



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2008

**MARIA JOÃO MADAÍL REVESTIMENTOS DECORATIVOS CUMPRINDO
FERREIRA MARQUES COVs 2010 IMPOSTOS NO DL 181/06**



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2008

**MARIA JOÃO MADAÍL
FERREIRA MARQUES**

**REVESTIMENTOS DECORATIVOS CUMPRINDO
COVs 2010 IMPOSTOS NO DL 181/06**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Dr^a Ana Barros Timmons, Professor (Professora Auxiliar) e do Dr. João A.P. Coutinho, Professor (Professor Associado) do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus avós maternos pelo incansável apoio durante o meu percurso académico.

o júri

presidente

Prof. Dr. Dmitry Victorovitch Evtugin
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. João Araújo Pereira Coutinho
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Hermínio José Cipriano de Sousa
professor auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

Prof. Dra. Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Manuel Coutinho de Carvalho e Silva
assistente convidado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer, antes de mais, à Engenheira Conceição Mouro pela disponibilidade total, pelo acompanhamento durante a realização dos ensaios laboratoriais e pelo apoio e incentivo, principalmente nos momentos em que a desmotivação me “atacou”.

Quero agradecer aos meus Orientadores, Professora Ana Barros Timmons e Professor João Coutinho, pela prontidão na resposta às minhas questões, pela compreensão face à pouca disponibilidade da minha parte, por todo apoio que me prestaram durante este ano.

Não posso esquecer a ajuda e apoio dos meus colegas de trabalho, que me substituíram sempre que foi necessário ausentar-me da empresa, nomeadamente o João Oliveira e o meu pai.

Quero agradecer também à Resiquímica e à Dankal, sem as quais era impossível a realização deste trabalho.

Por fim, quero agradecer à minha família e aos meus amigos por me terem incentivado a seguir em frente e a nunca desistir e principalmente ao Pedro, por ter estado sempre a meu lado nos momentos mais difíceis.

Um sincero obrigado a todos os que me ajudaram a atingir o meu objectivo pessoal.

palavras-chave

COV, esmalte decorativo, resina alquídica altos sólidos, emulsão alquídica aquosa, dispersão acrílica aquosa homogênea, dispersão acrílica aquosa núcleo – coroa.

resumo

A constante preocupação com a poluição atmosférica, levou os Estados membros da União Europeia a tomarem medidas com vista a diminuir a emissão de poluentes atmosféricos. Nesse sentido o Decreto-Lei 181/2006 prevê a redução do teor de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) em tintas, vernizes e em produtos de retoque de veículos. Neste novo regime legal foram estabelecidas duas fases distintas, a primeira, menos limitativa, até 2007 e a segunda até 2010. Esta segunda fase de redução do teor de COVs obriga a alterações mais profundas nas formulações de alguns revestimentos decorativos.

O âmbito deste trabalho é estudar alternativas ao esmalte decorativo alquídico convencional de base solvente, que cumpram os valores limite de 2010 da subcategoria d) – Anexo II, mantendo ou melhorando o desempenho do revestimento.

As alternativas propostas neste trabalho seguem dois caminhos diferentes: (i) manter o sistema de base solvente e (ii) alterar para um sistema de base aquosa. Dentro da base solvente propõe-se a redução do teor de COVs através da incorporação de um solvente não COV e através do aumento do resíduo sólido do esmalte, usando uma resina alquídica de altos sólidos.

No sistema aquoso também se propõem duas alternativas: (a) esmaltes decorativos alquídicos e (b) esmaltes decorativos acrílicos.

Os esmaltes foram caracterizados recorrendo às técnicas usadas na indústria. Foram analisadas as principais propriedades: viscosidade, massa volúmica, resíduo sólido, estabilidade à armazenagem, aplicabilidade, nivelamento, cor, brilho, opacidade, tempo de secagem, dureza pendular, sensibilidade à água, resistência ao empilhamento, envelhecimento no escuro à temperatura ambiente e envelhecimento artificial acelerado em QUV.

Os resultados obtidos foram comparados com os do esmalte alquídico convencional usado como padrão, podendo concluir-se que nenhuma das alternativas é exactamente igual. Dentro das soluções propostas, existem três alternativas viáveis. No caso de se pretender manter o sistema de base solvente, o esmalte formulado com um solvente não COV apresenta resultados semelhantes ao padrão. Se se pretender mudar para sistema de base aquosa, pode optar-se pelo esmalte alquídico, que apresenta propriedades ópticas semelhantes ao padrão ou pelo esmalte acrílico (formulado com a dispersão heterogênea), que apesar de apresentar propriedades ópticas diferentes do padrão, apresenta vantagens ao nível de secagem, evolução de dureza, resistência ao empilhamento e resistência ao envelhecimento no escuro.

keywords

VOC, decorative enamel, high solid alkyd resin, water based alkyd emulsion, water based homogeneous acrylic dispersion, water based core-shell acrylic dispersion.

abstract

The constant concern about atmospheric pollution has led the member States of the European Union to take measures to reduce the emission of atmospheric pollutants. In this context Decreto-Lei 181/2006 established regulations for the reduction of the Volatile Organic Compounds content (VOCs) for decorative paints, varnishes and vehicle refinishing products. In this new legal regimen two distinct phases have been established. The first phase was up to 2007 and was less strict, and the second one is up to 2010. The targets of the second phase are forcing deep alterations in the formulations of some decorative coatings.

The scope of this work is to study alternatives to conventional decorative alkyd solvent-based enamel which fulfil the boundary-values of 2010 of subcategory d) - Annex II, whilst keeping or improving the performance of the coatings.

The alternatives proposed in this work follow two different routes: (i) keeping the solvent based system and (ii) use of water based systems. Within the solvent based system the reduction of the VOCs content is attempted via the incorporation of a non-VOC solvent or the increase of the solid residue of the enamel using a high solid alkyd resin. As regards the water based system two alternatives are also considered: (a) alkyd decorative enamels and (b) acrylic decorative enamels.

The enamels have been characterized by standard techniques used in industry. The main properties analyzed were: viscosity, density, solid residue, storage stability, applicability, levelling, colour, brightness, opacity, drying time, pendular hardness, sensitivity to the water, blocking resistance, aging in dark at ambient temperature and QUV accelerated weathering test.

The results obtained were compared with those of a conventional alkyd enamel used as standard. Although none of the alternatives studied yielded products that completely match the standard, three viable alternatives have been found. Should solvent based systems be preferred then, the enamel formulated with a non VOC solvent should be chosen as the results are similar to those of the standard. If one intends to move towards water based systems, then the alkyd enamel formulation is a good option as it shows optical properties similar to those of the standard. Alternatively, the acrylic enamel (using the heterogeneous dispersion), can also be considered. Despite of the differences in the optical properties when compared to the standard, this system offers advantages regarding the drying time, evolution of hardness, blocking resistance and aging in the dark.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1 REVESTIMENTOS DECORATIVOS.....	1
1.1 REDUÇÃO DE COVs.....	2
1.2 ENQUADRAMENTO LEGAL.....	4
1.3 PRINCIPAIS CONSTITUINTES.....	6
2 LIGANTE.....	7
2.1 RESINAS ALQUÍDICAS - BASE SOLVENTE	7
2.1.1 SÍNTESE DAS RESINAS ALQUÍDICAS	10
2.1.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS	10
2.1.1.2 PROCESSO DE SÍNTESE	13
2.1.1.3 MÉTODOS DE CONTROLO DA REACÇÃO	15
2.1.2 FORMAÇÃO DO FILME: SECANTES E POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA	16
2.1.3 RESINAS ALQUÍDICAS ALTOS SÓLIDOS	18
2.2 DISPERSÕES ACRÍLICAS E EMULSÕES ALQUÍDICAS AQUOSAS.....	18
2.2.1 SÍNTESE DE DISPERSÕES AQUOSAS	18
2.2.1.1 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO.....	19
2.2.1.2 MATÉRIAS-PRIMAS	20
2.2.1.3 PROCESSO DE SÍNTESE	25
2.2.2 FORMAÇÃO DO FILME: MECANISMO E TEMPERATURA MÍNIMA DE FORMAÇÃO DE FILME.....	26
2.2.3 DISPERSÕES ACRÍLICAS NÚCLEO-COROA	27
2.2.4 EMULSÕES ALQUÍDICAS	28
3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COVs.....	29
3.1 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL.....	29
3.2 DETERMINAÇÃO TEÓRICA	31
3.3 EXEMPLO DA DETERMINAÇÃO TEÓRICA DO TEOR DE COVs DE UM ESMALTE ALQUÍDICO CONVENCIONAL.	31
4 PRODUÇÃO DE ESMALTES DECORATIVOS.....	32

4.1	PROCESSO DE PRODUÇÃO E EQUIPAMENTO	34
5	OBJECTIVOS.....	37
CAPÍTULO II – TRABALHO EXPERIMENTAL.....		38
6	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES EM ESTUDO.....	38
7	ESMALTES DECORATIVOS - BASE SOLVENTE	38
7.1	FORMULAÇÕES DOS ESMALTES BASE SOLVENTE	38
8	ESMALTES DECORATIVOS – BASE AQUOSA	40
8.1	FORMULAÇÕES DOS ESMALTES DE BASE AQUOSA	40
9	CARACTERIZAÇÃO DOS ESMALTES DECORATIVOS – MÉTODOS DE ENSAIO	41
9.1	PROPRIEDADES DO PRODUTO NA LATA	42
9.1.1	VISCOSIDADE	42
9.1.2	RESÍDUO SÓLIDO	44
9.1.3	ESTABILIDADE À ARMAZENAGEM.....	45
9.2	PROPRIEDADES DO PRODUTO APLICADO.....	45
9.2.1	APLICABILIDADE.....	45
9.2.2	NIVELAMENTO.....	46
9.2.3	COR.....	46
9.2.4	BRILHO.....	48
9.2.5	RAZÃO DE CONTRASTE	50
9.2.6	TEMPO DE SECAGEM	51
9.2.7	DUREZA PENDULAR	52
9.2.8	SENSIBILIDADE À ÁGUA.....	53
9.2.9	RESISTÊNCIA AO EMPILHAMENTO.....	54
9.2.10	ENVELHECIMENTO NO ESCURO À TEMPERATURA AMBIENTE	55
9.2.11	ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL ACELERADO NA CÂMARA QUV	56
CAPÍTULO III – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....		57
10	PROPRIEDADES DOS ESMALTES DECORATIVOS.....	57

10.1	PROPRIEDADES DO PRODUTO NA LATA	57
10.2	PROPRIEDADES DO PRODUTO APLICADO	61
	<i>CAPITULO IV – CONCLUSÕES</i>	74
	<i>REFERÊNCIAS</i>	76
	<i>APÊNDICES</i>	79
	<i>APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES EM ESTUDO – MÉTODOS DE ANÁLISE</i>	79
	MASSA VOLÚMICA	79
	VISCOSIDADE BROOKFIELD	79
	RESÍDUO SÓLIDO	80
	ÍNDICE DE ACIDEZ	80
	ÍNDICE DE COR GARDNER	81
	PONTO DE INFLAMAÇÃO	81
	TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA	82
	TEMPERATURA MÍNIMA DE FORMAÇÃO DE FILME	83
	MONÓMERO LIVRE RESIDUAL	83
	<i>APÊNDICE B – PROPRIEDADES DOS LIGANTES EM ESTUDO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS</i>	85
	<i>APÊNDICE C – PROPRIEDADES DOS ESMALTES EM ESTUDO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS</i>	87
	<i>APÊNDICE D – DEFEITOS OBSERVADOS NA APLICAÇÃO DOS ESMALTES</i>	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de tintas decorativas, em Portugal, em 2006.	3
Figura 2 – Limites máximos (para 2007 e 2010) de COVs (g/L) para cada uma das subcategorias, referente a tintas decorativas e vernizes, apresentada no Anexo II do Decreto-Lei 181/2006.	5
Figura 3 – Polimerização por condensação linear de um poliéster.....	7
Figura 4 – Exemplo de uma resina alquídica. O ácido gordo utilizado na sua síntese é o linoleico. [4].....	8
Figura 5 – Propriedades das resinas alquídicas em função do comprimento de óleo, do tipo de óleo/ácido gordo e do índice de iodo.[7].....	9
Figura 6 – Estrutura dos ácidos gordos que constituem os óleos seleccionados. [5].....	11
Figura 7 - Trimetilolpropano (1), Pentaeritritol (2) e Glicerol (propano-1,2,3-triol) (3) . [8]	12
Figura 8 - Anidrido ftálico (1) e anidrido maléico (2).	13
Figura 9 – Reacções de síntese de resinas alquídicas através do processo do monoglicerídeo. Reacção de transesterificação (1) e de poliesterificação (2).	14
Figura 10 – Evolução da viscosidade e do índice de acidez durante a polimerização da resina alquídica. [9]	16
Figura 11 – Esquema representativo do processo de secagem oxidativa das resinas alquídicas. [4]	17
Figura 12 – Esquema da polimerização em emulsão. [16]	20
Figura 13 – Iniciação da polimerização do acrilato de etilo.[5]	21
Figura 14 – Micelas estabilizadas com misturas de tensioactivos iónicos e não-iónicos. [19].....	23
Figura 15 – Exemplos de tensioactivos polimerizáveis.[19]	23
Figura 16 – Mecanismo de formação do filme das dispersões aquosas [21].	27
Figura 17 – Representações esquemáticas de morfologias de partículas multi-fásicas.	28
Figura 18 – Representação esquemática da produção de uma emulsão alquídica.	29
Figura 19 – Dispersão dos pigmentos no veículo. [28]	32
Figura 20 – Fases do processo de dispersão do pigmento no veículo. [28].....	33
Figura 21 – Representação esquemática dos mecanismos de repulsão electrostática e estérica.[28]	34
Figura 22 – Esquema representativo de um dispersor de alta velocidade, com o posicionamento correcto do disco. [5].....	35
Figura 23 – Esquema representativo de um moinho de esferas vertical. [5]	36
Figura 24 – Curva de viscosidade em função da velocidade de corte aplicada ao esmalte. [29].....	42
Figura 25 – Viscosímetro Stormer. [9]	43
Figura 26 – Viscosímetro de Cone& Prato ICI. [9].....	43
Figura 27 – Medição da viscosidade com a taça DIN4. [9].....	44
Figura 28 – Procedimento usado na determinação do resíduo sólido de resinas/revestimentos.[9]	45
Figura 29 – Ensaio de nivelamento. [9].....	46
Figura 30 – Sistema de cor CIELAB. [30, 31]	47

Figura 31 – Corte transversal da esfera de cores CIELAB. Comparação da cor Y com a cor X (padrão). [32]	48
Figura 32 – Espectrofotômetro Minolta.[9]	48
Figura 33 – Superfície brilhante. [29]	49
Figura 34 – Superfície mate. [29]	49
Figura 35 – Ensaio para determinação do brilho especular. [9]	49
Figura 36 – Geometrias usadas na determinação do brilho especular. [29]	50
Figura 37 – Curvas de brilho, nas três geometrias, de treze amostras de esmalte com brilhos desde o mate até ao brilhante. [29]	50
Figura 38 – Espectrofotômetro Minolta e carta de contraste com revestimento aplicado. [9]	51
Figura 39 – Esquema representativo de um ensaio de secagem, com os tempos de secagem superficial e em profundidade assinalados. [29]	51
Figura 40 – Aparelho registador do tempo de secagem. [9]	52
Figura 41 – Pêndulo de König. [9]	52
Figura 42 – Procedimento usado para a determinação da absorção de água cíclica. [9]	53
Figura 43 – Procedimento usado para determinar a resistência ao empilhamento de um revestimento. [9]	55
Figura 44 – Câmara de envelhecimento acelerado QUV. [9] Representação esquemática. [33]	56
Figura 45 – Teor de COVs dos diferentes esmaltes e respectivos limites máximos definidos no DL181/2006 para a categoria d) base solvente e base aquosa.	57
Figura 46 – Resíduo sólido dos diferentes esmaltes decorativos.	58
Figura 47 – Viscosidade Stormer inicial e após 28 dias de armazenagem a 50°C.	60
Figura 48 – Tempos de secagem à superfície e em profundidade dos esmaltes que têm por base um ligante alquídico.	62
Figura 49 – Comparação dos tempos de secagem dos esmaltes B e C com o esmalte formulado sem adição de água.	63
Figura 50 – Evolução da dureza pendular de König com o tempo para os diferentes esmaltes.	63
Figura 51 – Comparação da evolução da dureza pendular de König dos esmaltes B e C com um esmalte alquídico formulado sem adição de água.	64
Figura 52 – Parâmetros de cor do sistema CIELAB dos diferentes esmaltes.	65
Figura 53 – Resultados da medição do brilho dos diferentes esmaltes.	66
Figura 54 – Razão de contraste dos diferentes esmaltes.	67
Figura 55 – Evolução da absorção de água cíclica com o tempo para os diferentes esmaltes em estudo.	68
Figura 56 – Valores de empilhamento dos diferentes esmaltes em estudo.	69
Figura 57 – Representação esquemática da estrutura do filme formado pela dispersão acrílica heterogênea do tipo núcleo –coroa.	69
Figura 58 – Evolução do parâmetro de cor b* com o tempo durante o ensaio de envelhecimento no escuro à temperatura ambiente.	70

Figura 59 – Evolução do brilho ($\angle 20^\circ$) em função do tempo durante o ensaio de envelhecimento no escuro à temperatura ambiente.....	71
Figura 60 – Comparação do parâmetro de cor b^* antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado em QUV.	72
Figura 61 – Comparação do brilho antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado em QUV.	73
Figura 62 – Método de determinação da massa volúmica com picnómetro. [9]	79
Figura 63 –Viscosímetro de Brookfield. [9].....	80
Figura 64 – Titulação para determinação do Índice de Acidez. [9].....	80
Figura 65 – Colorímetro DrLange, modelo LICO 100. [9]	81
Figura 66 – Elcometer 7000/1 Setaflash “Series 7”. [9].....	81
Figura 67 – 90Plus – Particle Size Analyzer, da BIC. [9]	82
Figura 68 – Rhopoint Bar 60. [9]	83
Figura 69 – Amostra em posicionamento para início de termostatização e injeção no “ <i>head-space</i> ” do cromatógrafo. [9]	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das Resinas Alquílicas quanto ao comprimento de óleo. [6]	8
Tabela 2 - Composição em ácidos gordos dos óleos seleccionados . [5].....	10
Tabela 3 - Estrutura básica das principais classes de monómeros. [12, 15]	21
Tabela 4 – Formulação de um esmalte alquílico convencional e respectivo teor de COVs das matérias-primas.	32
Tabela 5 – Formulações dos esmaltes decorativos, base solvente.	39
Tabela 6 – Formulações dos esmaltes decorativos, base aquosa.	41
Tabela 7 – Estabilidade à armazenagem dos esmaltes.	59
Tabela 8 – Propriedades das resinas alquílicas.	85
Tabela 9 – Propriedades da emulsão alquílica aquosa.	86
Tabela 10 – Propriedades das dispersões acrílicas homogénea e heterogénea (núcleo-coroa).....	86
Tabela 11 – Propriedades iniciais dos esmaltes, na lata.	87
Tabela 12 – Propriedades dos esmaltes na aplicação.	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ΔE	Diferença total entre duas cores.
ρ	Massa volúmica.
AMP90	2-amino-2-metil-1-propanol 90% em água.
AA	Absorção de água de um revestimento.
APEs	Compostos alquilfenoletoxilados.
APFTV	Associação Portuguesa de Fabricantes de Tintas e Vernizes
APV	Álcool Polivinílico.
BA	Base Aquosa.
BS	Base Solvente.
CEPE	Conseil Européen des Peintures, des Encres d'imprimerie et des Couleurs d'Art.
CIE	Comission Internationale de l'Eclairage.
CIELAB	Sistema de medição de cor usado na Europa.
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis.
D40 e D60	Solventes não aromáticos.
DL	Decreto-Lei.
DLS	Dispersão dinâmica da luz.
E	Resistência ao empilhamento de um revestimento.
H_r	Humidade relativa.
L^*, a^*, b^*	Coordenadas do sistema de cor CIELAB.
p. e.	Por exemplo.
PE	Pentaeritritol.
PM	Perda de massa de um revestimento.

QUV	Câmara de teste Q-Lab de radiação UV/condensação, que simula os efeitos de degradação de revestimentos causados pela luz solar, chuva e orvalho.
RC	Razão de contraste de um revestimento.
RP	Resina de Polissacarídeo.
T	Temperatura.
Tg	Temperatura de transição vítrea.
TMFF	Temperatura mínima de formação de filme.
TMP	Trimetilolpropano.
u.a.	Unidades arbitrárias.
u.b.	Unidades de brilho.
UK	Unidades de Krebs.
UV	Ultra-violeta.
Veova	Ésteres vinílicos do ácido versático.
WS	Solvente White Spirit.
X	Xileno (mistura de isómeros).
PIB	Produto Interno Bruto.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1 REVESTIMENTOS DECORATIVOS

Os objectos cuja superfície está exposta ao ar (que é um agente corrosivo ou oxidante) são muitas vezes vulneráveis. Esta exposição aos agentes atmosféricos (chuva, sol, neve, gelo, etc) pode provocar-lhes danos. Para os proteger e diminuir os estragos nas superfícies (de ferro, madeira, cimento, betão, etc) começaram a usar-se revestimentos, como as tintas, vernizes e esmaltes, que, além da função protectora, possuem também uma função decorativa.

Entende-se aqui por *revestimentos decorativos* os que são aplicados por aplicadores profissionais ou por particulares, nos edifícios, remates, guarnições e estruturas associadas, com fins decorativos, funcionais e de protecção.[1]

A indústria dos revestimentos tem evoluído de forma lenta e reactiva procurando responder aos requisitos legais exigidos, ao aparecimento de novas matérias-primas e à competitividade do mercado. Uma das razões para essa evolução lenta deve-se ao facto de ser difícil prever o desempenho de um novo produto para revestimento com base apenas nos ensaios laboratoriais pois é difícil reproduzir em laboratório a variabilidade de condições a que este será sujeito.

A grande força motriz por detrás da aceleração da evolução tecnológica dos revestimentos nas últimas décadas tem sido a necessidade de reduzir o teor de compostos orgânicos voláteis (COVs), responsáveis pelo excesso de ozono em muitas cidades. Outro motivo é a toxicidade, para os humanos e para o ambiente, de determinadas matérias-primas, limitando o seu uso. É o caso do pentaclorofenol¹, seus sais e ésteres, usados no tratamento de madeiras ou dos compostos alquilfenoletoxilados² (APEs) que são agentes tensioactivos, utilizados directa ou indirectamente na indústria das tintas, como agentes de molhagem ou através de outras matérias-primas como as pastas de tintagem ou dispersões poliméricas.

Além das preocupações ambientais e de segurança, também se tem verificado uma exigência do mercado relativa à melhoria do desempenho de alguns produtos, principalmente ao nível da protecção anticorrosiva.

¹ Decreto-lei 256/2000.

² Directiva 53/CE/2003 de 18 de Junho de 2003.

1.1 REDUÇÃO DE COVs

O Decreto-Lei nº242/2001 estipula que “a prevenção e a redução da poluição atmosférica constituem vertentes essenciais da política do Governo em matéria de ambiente e encontram-se integradas no conjunto de prioridades eleitas pelos Estados membros da União Europeia com vista a assegurar um nível elevado de protecção do homem e do ambiente”³. Têm por isto sido alvo de preocupação constante, as emissões de determinados poluentes atmosféricos cujos efeitos se consideram particularmente nocivos, como é o caso dos óxidos de enxofre e nitrogénio, amónia e também dos *compostos orgânicos voláteis* (COVs), dada a sua significativa contribuição para a formação do ozono troposférico.

Entende-se por *Composto Orgânico Volátil (COV)* todo “o composto orgânico cujo ponto de ebulição inicial, à pressão normal de 101,3 kPa, seja inferior ou igual a 250°C”⁴.

No que diz respeito aos riscos para o ambiente, os COVs contribuem para a degradação da qualidade do ar, nomeadamente através de uma contribuição directa para o “smog” ou nevoeiro fotoquímico, cujo maior componente é o ozono troposférico, e de uma contribuição indirecta para o efeito de estufa. O ozono apresenta duas funções completamente distintas dependendo do local da atmosfera em que se encontra. O ozono existe naturalmente nas camadas superiores da atmosfera (estratosfera), formando uma camada de extrema importância para os seres vivos, uma vez que possui uma função protectora relativamente às radiações UV do Sol. Por sua vez, o mesmo ozono é prejudicial à saúde e ao ambiente quando se encontra ao nível do solo (ozono troposférico). Este tipo de poluição localiza-se, principalmente, nas grandes zonas urbanas e industriais e acentua-se em dias quentes de Verão e sem vento. Como consequência deste desequilíbrio ambiental, surgem perturbações de variada natureza na saúde humana, entre as quais irritação ocular, da pele e das vias respiratórias, bem como cefaleias, tonturas e diminuição da função pulmonar.

As fontes de contribuição significativa para as emissões de COVs são os meios de transportes com motores de combustão, os solventes usados em muitos processos industriais e a própria Natureza, principalmente, durante os processos de decomposição de matéria orgânica. Em 2003, a indústria das tintas decorativas contribuiu para a emissão total de COVs, em menos de 3% das emissões totais na União Europeia. O uso directo de tintas decorativas dava origem entre

³ Decreto-Lei nº242/2001.

⁴ Decreto-Lei nº181/2006.

425.000 a 475.000 toneladas de emissões de COVs. O uso associado de solventes, principalmente para limpeza, adicionava aproximadamente 100.000 toneladas a esta quantidade. Cerca de 70% das tintas decorativas usadas na União Europeia nessa data eram de base aquosa.[1]

Em Portugal, em 2006, as tintas decorativas de base aquosa representavam cerca de 89% ⁵ da produção total, em toneladas, no entanto nos esmaltes decorativos para madeira e metal – objecto de estudo deste trabalho – continuava a dominar a base solvente, tal como se pode observar na Figura 1. O sector das tintas representa apenas 0,3% ⁶ do PIB nacional.

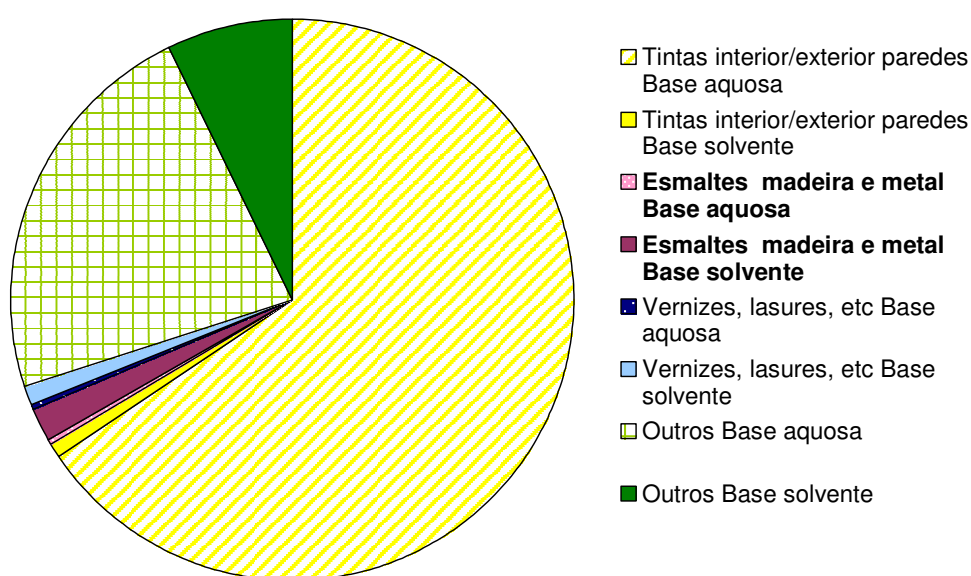


Figura 1 – Produção de tintas decorativas, em Portugal, em 2006.

No caso particular do sector dos revestimentos decorativos, a maior parte das emissões de COVs ocorre durante os processos de fabrico, de aplicação e secagem e derivam essencialmente dos solventes orgânicos utilizados nas matérias-primas (resinas, pastas de tintagem, aditivos, etc.), nos agentes coalescentes utilizados para garantir a correcta filmificação da tinta e nos diluentes para acerto de viscosidade para aplicação e limpeza do material.

⁵ Dados fornecidos pelo CEPE, via APFTV, referentes ao ano de 2006.

⁶ Dados fornecidos pela APFTV, referentes ao ano de 2007.

Surge como desafio o desenvolvimento de novas formulações com menor teor em COVs e, em alguns casos, a optimização de formulações já existentes.

Nesta estratégia de redução de COVs é preciso manter (ou se possível melhorar) o desempenho destes produtos a nível das propriedades principais, tais como aplicabilidade e rendimento, aliadas à estética e às propriedades ópticas, para além da resistência química e, também, a estabilidade à armazenagem, uma vez que as tintas são sistemas heterogéneos.

1.2 ENQUADRAMENTO LEGAL

Com vista a reduzir as emissões de COVs, a Directiva 1999/13/CE, do Conselho, de 11 de Março, transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei nº242/2001, de 31 de Agosto, procedeu à definição de medidas que visam reduzir os efeitos directos e indirectos das emissões de COVs para o ambiente resultantes da aplicação de solventes orgânicos em certas actividades e instalações.

A Directiva 2004/42/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Abril, transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei nº181/2006, de 6 de Setembro, veio limitar o teor total de COVs que pode ser utilizado em determinadas tintas, vernizes e em produtos de retoque de veículos. É de salientar que o Decreto-Lei nº181/2006 não se aplica a produtos vendidos para utilização exclusiva em instalações autorizadas e em actividades abrangidas pelo Decreto-Lei nº242/2001, é aplicável exclusivamente aos revestimentos decorativos.

Neste novo regime legal foram estabelecidas duas fases distintas a primeira até 2007 e a segunda até 2010. Na primeira fase, os valores de COVs eram menos limitativos do que os valores definidos para a segunda fase. Esta abordagem apresenta diversas vantagens, entre as quais o faseamento do trabalho técnico, o que minimiza as consequências económicas e permite um maior tempo de adaptação aos novos produtos por parte dos utilizadores.

A limitação do teor em COVs estende-se a 12 subcategorias de produtos de base aquosa (BA) e produtos de base solvente (BS). No anexo II do Decreto-Lei nº181/2006 encontram-se os respectivos limites máximos, do produto pronto a aplicar para cada uma das subcategorias (Figura 2).

	Subcategoria de produtos	Tipo	Fase I (g/l (*)) (a partir de 1.1.2007)	Fase II (g/l (*)) (a partir de 1.1.2010)
a	Tintas mate para paredes e tectos interiores (brilho <25@60°)	BA	75	30
		BS	400	30
b	Tintas brilhantes para paredes e tectos interiores (brilho >25@60°)	BA	150	100
		BS	400	100
c	Tintas para paredes exteriores de substrato mineral	BA	75	40
		BS	450	430
d	Tintas para remates e painéis interiores/exteriores de madeira ou metal	BA	150	130
		BS	400	300
e	Vernizes e lasures para remates interiores/exteriores, incluindo lasures opacas	BA	150	130
		BS	500	400
f	Lasures com poder de enchimento mínimo para interiores e exteriores	BA	150	130
		BS	700	700
g	Primários	BA	50	30
		BS	450	350
h	Primários fixadores	BA	50	30
		BS	750	750
i	Produtos de revestimento de alto desempenho monocomponente	BA	140	140
		BS	600	500
j	Produtos de revestimento reactivos de alto desempenho bicomponente para utilizações finais específicas, nomeadamente em pisos	BA	140	140
		BS	550	500
k	Produtos de revestimento multicolor	BA	150	100
		BS	400	100
l	Produtos de revestimento de efeito decorativo	BA	300	200
		BS	500	200

(*) g/l no produto pronto a utilizar

Figura 2 – Limites máximos (para 2007 e 2010) de COVs (g/L) para cada uma das subcategorias, referente a tintas decorativas e vernizes, apresentada no Anexo II do Decreto-Lei 181/2006.

Assim sendo, os revestimentos contemplados nesta legislação só serão comercializados na União Europeia, após as datas relativas às fases I e II, se o respectivo teor em COVs não exceder os valores limite estabelecidos e se cumprirem o disposto quanto à rotulagem. As embalagens destes produtos, antes de serem colocados no mercado, são obrigatoriamente rotuladas com as seguintes indicações:

- a) A subcategoria do produto e os valores limite de COVs em g/L, referidos no anexo II;
- b) O teor máximo de COVs em g/L no produto pronto a aplicar.

1.3 PRINCIPAIS CONSTITUINTES

Os revestimentos decorativos são misturas complexas de muitas matérias-primas que podemos agrupar em quatro grandes grupos: *ligantes, pigmentos e cargas, componentes voláteis e aditivos*.

O ligante tem a função de assegurar a coesão do revestimento decorativo, uma vez que estabelece a ligação entre os diferentes constituintes e destes com o substrato.

Os componentes voláteis estão incluídos na maior parte das tintas, vernizes, etc. Têm um papel muito importante no processo de aplicação, pois são líquidos que tornam o revestimento suficientemente fluido para poder ser aplicado e evaporam após aplicação. Ao conjunto ligante e componentes voláteis dá-se a designação de *veículo*.

Os pigmentos e as cargas são sólidos finamente divididos, insolúveis no veículo e quimicamente inertes relativamente ao meio em que estão dispersos. A grande diferença entre estes é o índice de refração da luz, n . Os pigmentos apresentam um índice de refração superior a 1,7 enquanto que as cargas apresentam valores inferiores, isto significa que as cargas não conferem opacidade ao revestimento, ao contrário dos pigmentos.

A principal função dos pigmentos é colorir e dar opacidade ao filme do revestimento, no entanto os pigmentos funcionais conferem outras propriedades como por exemplo, protecção anticorrosiva. O dióxido de titânio é o pigmento branco de uso mais comum nas tintas e esmaltes. Este pigmento também tem propriedades fotocatalíticas na oxidação de contaminantes orgânicos, podendo ser utilizado na purificação de ar de hospitais e casas de banho públicas, limpeza de vidros, etc.[2]

As cargas ou pigmentos extenedores designam-se assim porque, originalmente, eram utilizadas nas formulações das tintas exclusivamente para baixar os custos, aumentando o resíduo sólido das mesmas. Hoje em dia seleccionam-se as cargas conforme as propriedades que pretendemos controlar, como por exemplo, a reologia, brilho, resistência mecânica, etc.

Dentro dos aditivos podemos incluir todas as matérias-primas usadas em percentagens muito baixas (0-5% do total da formulação), mas que desempenham um papel fundamental. Dentro deste grupo encontram-se dispersantes, espessantes, anti-espumas, biocidas, fungicidas, secantes, agentes reológicos, etc. [3]

Neste trabalho vai ser dada especial atenção ao ligante, uma vez que desempenha o papel principal na maior parte nos revestimentos.

2 LIGANTE

Os ligantes mais utilizados na indústria de revestimentos decorativos são as resinas alquídicas, as dispersões aquosas (acrílicas, estireno acrílicas, ésteres vinílicos do ácido versático - VeoVa), os poliuretanos e as resinas epóxi. Este estudo vai focar-se em (i) resinas alquídicas com teores de sólidos compreendidos entre 70 e 90%, (ii) emulsão alquídica aquosa e (iii) dispersões acrílicas com diferentes morfologias destinadas à formulação de esmaltes decorativos para aplicação em superfícies de madeira.

2.1 RESINAS ALQUÍDICAS – BASE SOLVENTE

Quimicamente falando, resina alquídica é sinónimo de poliéster, pois ambos resultam da esterificação de um ácido difuncional com um poliol. Na Figura 3 está representado o esquema reaccional de uma polimerização por condensação linear envolvendo monómeros difuncionais.

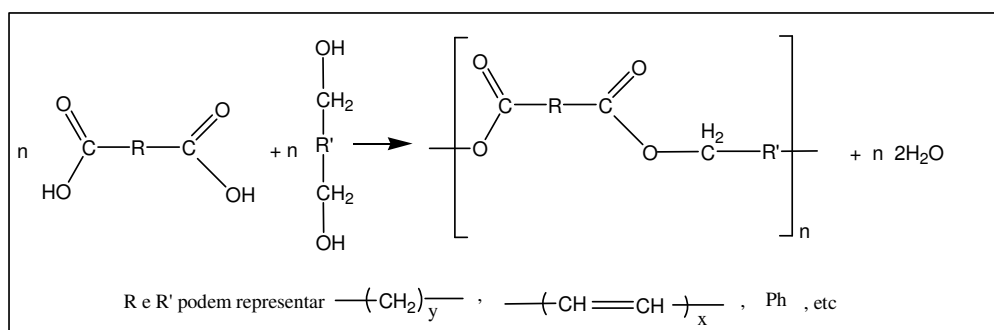


Figura 3 – Polimerização por condensação linear de um poliéster.

No entanto, as resinas alquídicas são um grupo particular de poliésteres, pois a sua formulação envolve, para além de monómeros difuncionais e/ou polifuncionais (p.e. glicerol), ainda espécies monofuncionais, geralmente ácidos gordos insaturados, presentes nos óleos vegetais. Dada a frequente utilização de espécies com funcionalidade superior a dois, as reacções de polimerização envolvidas na preparação de resinas alquídicas raramente são lineares, dando origem a estruturas reticuladas. A natureza e a quantidade de ácidos gordos determinam as características de secagem da resina, tais como flexibilidade, resistência aos agentes atmosféricos, etc.

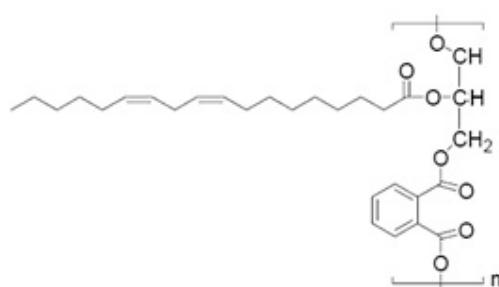


Figura 4 – Exemplo de uma resina alquídica. O ácido gordo utilizado na sua síntese é o linoleico. [4]

O *Comprimento de Óleo* de uma resina alquídica é a percentagem mássica de óleo (i.e. ácido gordo) relativamente aos sólidos da resina (Equação 1). [5]

$$\text{Comprimento de óleo} = \frac{\text{massa de óleo}}{\text{massa de sólidos da resina}} \times 100 \quad (1)$$

As resinas alquídicas classificam-se em curtas, médias ou longas, consoante o seu comprimento de óleo (Tabela 1).

Tabela 1 – Classificação das Resinas Alquídicas quanto ao comprimento de óleo. [6]

Resina Alquídica	Comprimento de óleo (%)	Características
Curta	20-45	Não oxidativa. Solúvel em hidrocarbonetos aromáticos. Filmes duros e frágeis.
Média	45-60	Oxidativa (secagem ao ar). Solúvel em misturas de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Filmes mais flexíveis.
Longa	60-80	Oxidativa (secagem ao ar). Solúvel em hidrocarbonetos alifáticos. Filmes flexíveis.

Quando se selecciona uma resina alquídica para um determinado revestimento, é necessário ter em conta vários aspectos, como por exemplo, retenção de brilho e cor, rapidez de secagem, tipo de aplicação (trincha, pistola ou rolo), estabilidade à armazenagem, etc. O gráfico da Figura 5 permite fazer uma selecção rápida da resina alquídica.

Os esmaltes decorativos brilhantes para aplicação em madeira são formulados com resinas alquídicas longas diluídas em solventes alifáticos, para se obter boa aplicabilidade à trincha, boa retenção de brilho, fácil molhagem dos pigmentos e boa estabilidade à armazenagem, em detrimento de uma secagem rápida e de uma melhor retenção de cor.

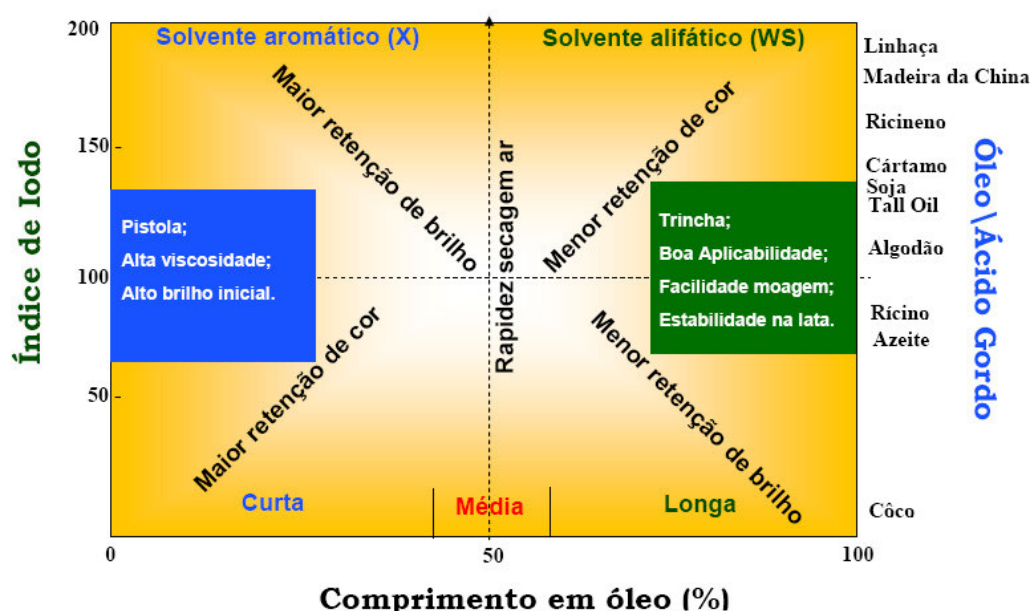


Figura 5 – Propriedades das resinas alquídicas em função do comprimento de óleo, do tipo de óleo/ácido gordo e do índice de iodo.[7]

As resinas alquídicas são comercializadas em solução de *White Spirit*, WS (mistura de hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos saturados C7-C12 com 15 a 20 %, em massa, de hidrocarbonetos aromáticos C7-C12) ou *Xileno*, X (mistura de isómeros).[4]

Esses solventes começam a ser substituídos por solventes não aromáticos, D40 ou D60, em que a grande diferença é o baixo teor de hidrocarbonetos aromáticos, o qual é inferior a 0,08%, em massa.

As resinas alquídicas são as mais utilizadas em revestimentos decorativos, pois apresentam um custo reduzido, comparativamente ao de outros ligantes e apresentam menos problemas na

aplicação. No entanto, a durabilidade dos revestimentos alquídicos é inferior, principalmente em exterior, quando comparada com a de revestimentos acrílicos ou poliuretanos.

2.1.1 SÍNTESE DAS RESINAS ALQUÍDICAS

Nesta secção descrevem-se as principais matérias-primas da síntese de resinas alquídicas, assim como os processos industriais mais comuns.

2.1.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas fundamentais para a síntese de uma resina alquídica são os **óleos** ou **ácidos gordos**, **álcoois** (polióis) e **ácidos difuncionais**.

Os **óleos** com particular interesse para a indústria das tintas são normalmente óleos vegetais extraídos de frutos ou sementes. Estes classificam-se como secativos, se reagirem com o oxigénio do ar para formarem um filme sólido à temperatura ambiente, semi-secativo, se precisarem de calor e não secativo, se não formarem filme.

Os óleos são ésteres de glicerol. O glicerol é um álcool trifuncional. Como apresenta três grupos hidroxilo pode combinar-se com um, dois ou três grupos ácido para formar mono, di – ou triglicerídios. Cada óleo contém vários grupos ácido, sob a forma de éster, e raramente uma molécula de glicerol é esterificada por três moléculas de ácido iguais.

Os óleos distinguem-se entre si pelo tipo de ácidos gordos que entram na sua constituição. A Tabela 2 apresenta alguns dos óleos mais utilizados na síntese de resinas alquídicas e a respectiva composição em ácidos gordos.

Tabela 2 – Composição em ácidos gordos dos óleos seleccionados. [5]

Óleo	Ácidos Gordos (%)					
	Saturados	Oleico	Ricinoleico	Linoleico	Linolénico	Outros
Secativo						
Linhaça	10	22	-	16	52	-
Semi-Secativo						
Soja	15	25	-	51	9	-
Ácidos gordos de óleo de pinho	8	46	-	41	3	2
Cártamo	11	13	-	75	1	-
Girassol, MN ¹	13	26	-	61	-	-
Não-secativo						
Rícino	3	7	87	3	-	-
Coco	91	7	-	2	-	-

¹Óleo de girassol do Minesota

Os aspectos que distinguem os óleos entre si e que podem influenciar o seu desempenho são: o comprimento da cadeia do ácido gordo (podem apresentar entre 8 a 24 átomos de carbono); o número de ligações duplas – podem não apresentar ligações duplas e designam-se ácidos *saturados* ou podem ter entre uma e três ligações duplas, designando-se ácidos *insaturados* e o número de ligações duplas conjugadas (– CH = CH – CH = CH –) por molécula de ácido gordo (os óleos cujos ácidos apresentam este tipo de ligações secam mais depressa, mas também têm maior tendência para o amarelecimento).

A Figura 6 apresenta a estrutura dos ácidos gordos referidos na Tabela 2.

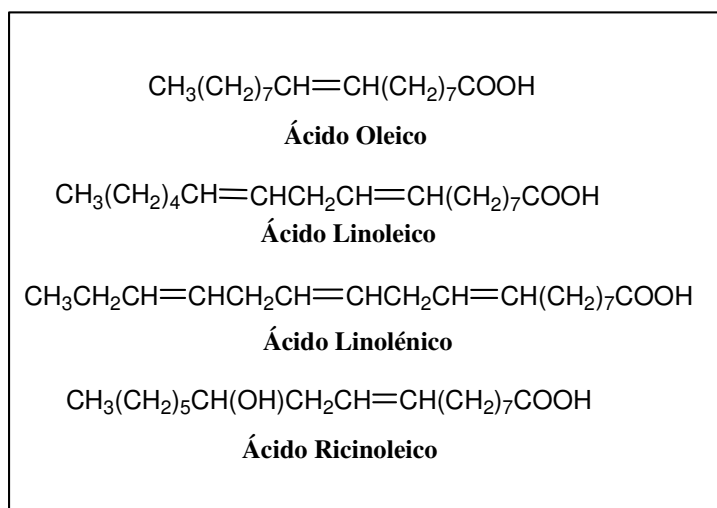


Figura 6 – Estrutura dos ácidos gordos que constituem os óleos seleccionados. [5]

A selecção do óleo faz-se em função da aplicação da resina alquídica. Se se pretender uma resina que amareleça menos e apresente melhor retenção de cor utiliza-se um óleo rico em ácido linoleico e com baixa percentagem de ácido linolénico, que é o caso dos óleos de Cártamo e Girassol. Se o factor mais importante for a rapidez de secagem, devem-se usar óleos secativos. A velocidade de reticulação oxidativa é afectada pela funcionalidade do óleo. Por exemplo, as resinas alquídicas à base de óleo de linhaça apresentam tempos de secagem inferiores relativamente às resinas alquídicas à base de óleo de soja, uma vez que o primeiro é constituído principalmente por ácido linolénico (funcionalidade 3) enquanto o segundo apresenta ácido linoleico (funcionalidade 2) em maior percentagem.

Em relação à selecção do **poliol**, o mais usado na indústria é o glicerol, por ser um dos constituintes dos óleos usados na síntese de resinas alquídicas e consequentemente menos dispendioso. Além desse são usados outros polióis, tais como, o trimetilolpropano (TMP) e o pentaeritritol (PE) (Figura 7). Este último produz cadeias muito ramificadas pois os quatro grupos hidroxilo apresentam igual reactividade. O TMP apresenta menor velocidade de reacção do que o glicerol, pois os seus grupos hidroxilo apresentam maior impedimento estérico devido à sua estrutura de neopentilo. Logo, se se pretender sintetizar uma resina alquídica com uma curva de distribuição de massas moleculares mais estreita, deve-se usar o TMP pois é mais fácil de controlar a evolução da reacção de polimerização. [5]

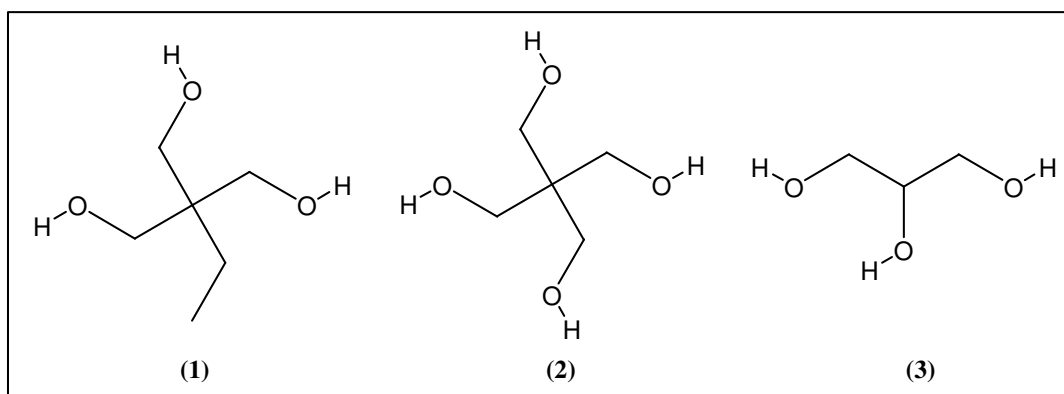


Figura 7 - Trimetilolpropano (1), Pentaeritritol (2) e Glicerol (propano-1,2,3-triol) (3) . [8]

Os **ácidos difuncionais** usados são normalmente aromáticos, pois a rigidez do anel aumenta a temperatura de transição vítrea do polímero, T_g. Os ácidos mais utilizados na indústria são o ftálico e o maléico. Ambos se usam sob a forma de anidridos (Figura 8), por serem mais fáceis de manusear, serem mais baratos e mais reactivos.

No caso do anidrido ftálico a primeira reacção de esterificação é rápida, pois corresponde à abertura do anel. A quantidade de água libertada durante a reacção também é menor, o que reduz o tempo de reacção. Apresenta um baixo ponto de fusão de 131°C, para o composto puro, o que é favorável uma vez que os cristais se dissolvem na mistura da reacção.[5]

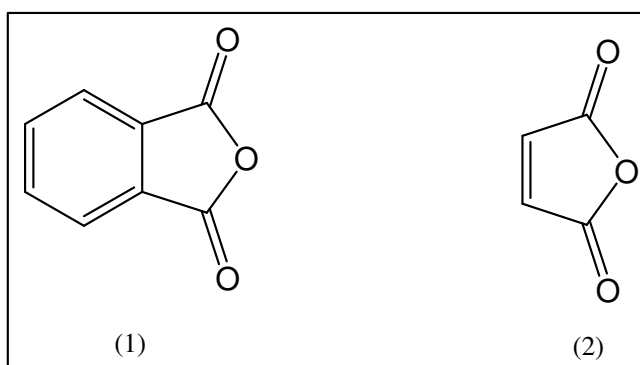


Figura 8 – Anidrido ftálico (1) e anidrido maléico (2).

Além das matérias-primas referidas, também se usam ácidos monofuncionais para terminar as cadeias de polímero e para obter determinadas propriedades, como a dureza.

2.1.1.2 PROCESSO DE SÍNTESE

Existem dois processos de produção de resinas alquídicas: o *processo do ácido gordo* e o *processo de monoglicerídio (alcoólise)*.

No *processo do ácido gordo*, as três matérias-primas principais: ácido gordo, poliól e ácido polifuncional são aquecidos a cerca de 240°C até a reacção de esterificação ficar completa, ou seja, até se obter um polímero com a viscosidade pretendida. Este processo origina resinas com melhor qualidade, uma vez que a composição do polímero resultante pode ser controlada. No *processo do monoglicerídio* não é possível controlar a composição exacta do polímero resultante. Este processo envolve duas etapas. Na primeira etapa o óleo (insaturado) é aquecido com um poliól (p.e. glicerol) para ocorrer a *transesterificação* dos triglicerídeos. A mistura resultante desta reacção contém mono- e diglicerídeos, poliól que não reagiu e óleo não convertido. Normalmente esta reacção não atinge o equilíbrio e a determinado ponto adiciona-se o ácido difuncional (sob a forma de anidrido) iniciando-se a segunda etapa – *poliesterificação*. A Figura 9 ilustra as duas etapas deste processo de síntese. [5]

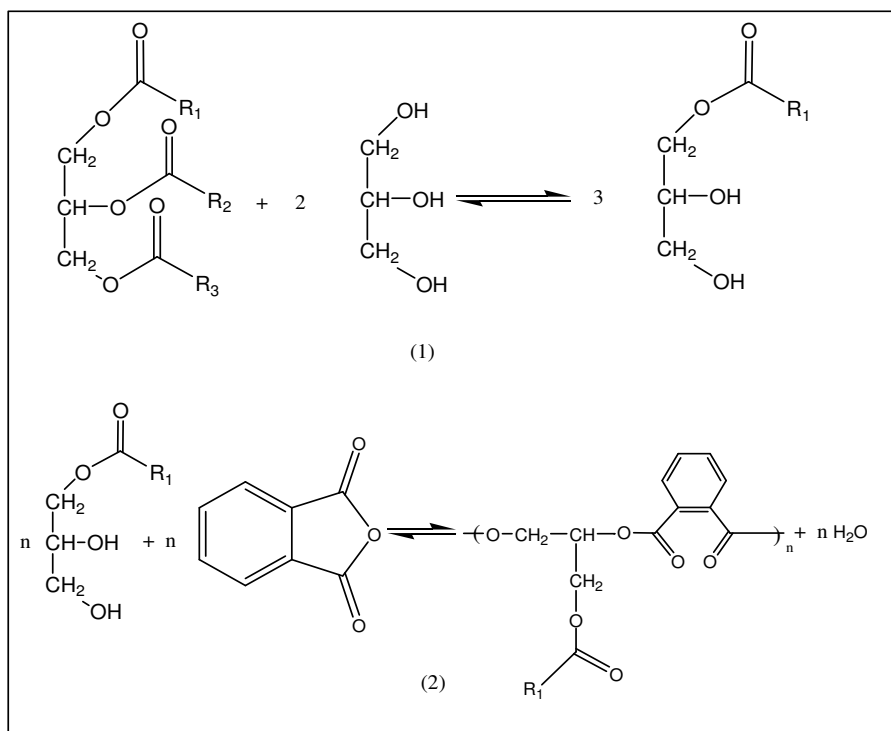


Figura 9 – Reacções de síntese de resinas alquídicas através do processo do monoglicerídeo. Reacção de transesterificação (1) e de poliesterificação (2).

Na indústria são usadas duas técnicas de produção de resinas alquídicas. (1) *processo de fusão* e (2) *processo de solvente*.

No *processo de fusão* os reagentes (após a transesterificação, no caso de ser usado um óleo) são aquecidos em conjunto a uma temperatura entre 180°C e 260°C. A temperatura exacta é determinada pela velocidade de reacção pretendida. Introduce-se um caudal de um gás inerte para evitar a oxidação dos componentes insaturados e remover a água proveniente da reacção de condensação. Normalmente, há sempre perda de reagentes voláteis, neste processo, principalmente a altas temperaturas. Utiliza-se este processo na produção de resinas alquídicas longas em óleo. [7]

No *processo de solvente*, os reagentes são aquecidos em solvente (o mais usual é xileno), que vai ajudar à remoção da água da reacção por destilação azeotrópica. O solvente e a água são destilados, condensados e separados – a água é removida e o solvente é reintroduzido no reactor. Esta técnica apresenta várias vantagens: a redução da viscosidade da mistura, que facilita o controlo da transferência de calor, evita pontos sobreaquecidos onde ocorre normalmente gelificação; diminui o tempo de reacção sem ter que se recorrer a temperaturas elevadas (normalmente a temperatura de reacção varia entre 200°C e 240°C); diminui o caudal de gás inerte necessário, uma vez que o vapor serve de atmosfera inerte; a maior parte dos reagentes voláteis são reintroduzidos no reactor com o solvente reciclado, logo, consegue-se obter uma resina com uma composição mais uniforme e uma distribuição de massa molecular mais estreita. Este último facto ajuda a uma previsão mais rigorosa do “corte” da reacção, permitindo a produção de resinas com massa molecular superior. Esta técnica é usada sempre que se pretendem obter especificações da resina mais rigorosas. [7]

2.1.1.3 MÉTODOS DE CONTROLO DA REACÇÃO

O ponto mais crítico na síntese de resinas alquídicas é decidir quando é que a reacção está completa e se deve fazer o “corte” da mesma, ou seja, quando se deve arrefecer a mistura e diluir a resina no solvente apropriado.

O grau de polimerização é controlado pelo índice de acidez, que nos indica a quantidade de grupos ácidos livres e pela viscosidade, que aumenta à medida que as cadeias poliméricas vão crescendo. Durante a polimerização, o índice de acidez diminui e a viscosidade aumenta, como é demonstrado no gráfico da Figura 10. Quando se atingem os limites das especificações da viscosidade e índice de acidez, representados pelas linhas horizontais vermelhas e azuis, respectivamente, descarrega-se o reactor para o tanque de diluição, terminando a polimerização com o arrefecimento da resina.

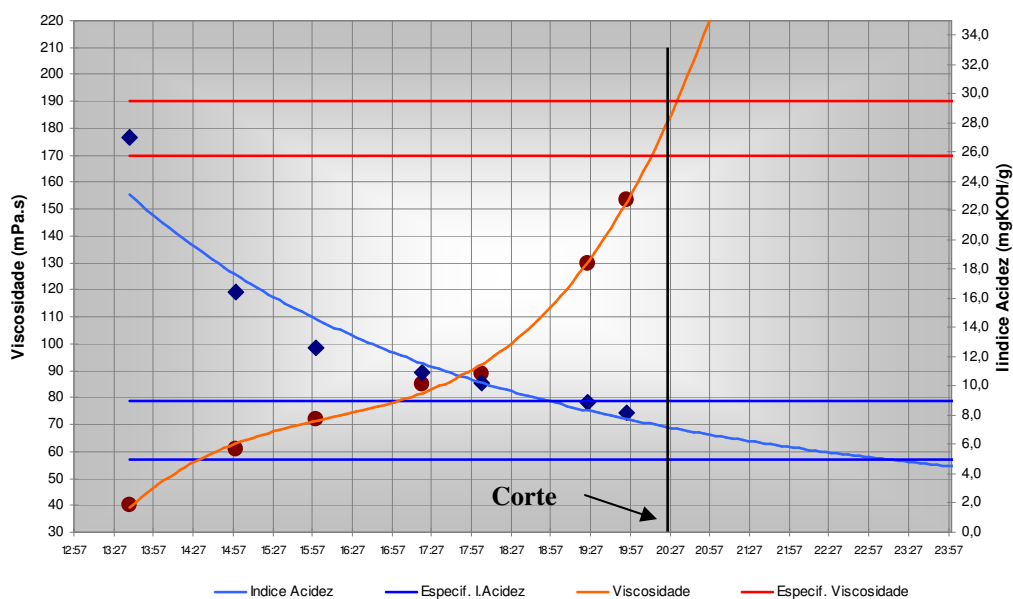


Figura 10 – Evolução da viscosidade e do índice de acidez durante a polimerização da resina alquídica. [9]

2.1.2 FORMAÇÃO DO FILME: SECANTES E POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA

Como já foi referido anteriormente, as resinas alquídicas contêm ácidos gordos insaturados na sua composição, como é caso do ácido linoleico, ácido linolénico, etc. O seu processo de secagem é complexo e decorre em diferentes fases. A primeira consiste na *secagem física* com a evaporação do solvente. De seguida ocorre a *secagem química*, também designada *secagem oxidativa*, baseada principalmente na auto-oxidação das cadeias insaturadas dos ácidos gordos pelo oxigénio do ar.

As diferentes fases do processo de secagem oxidativa podem ser discriminadas da seguinte forma:

1. Período de indução;
2. Formação de hidroperóxidos;
3. Decomposição dos hidroperóxidos em radicais livres;
4. Reticulação.

Na Figura 11 encontra-se um esquema representativo das etapas envolvidas no processo de secagem oxidativa das resinas alquídicas. O período de indução, começa no momento em que a tinta é aplicada e termina quando o filme começa a absorver oxigénio do ar. O oxigénio absorvido leva à formação de hidroperóxidos nas ligações duplas das cadeias insaturadas – etapa 2. Estes hidroperóxidos (ROOH) decompõem-se em radicais peróxido (ROO^\bullet) e radicais alcóxido (RO^\bullet) – etapa 3. Esta reacção é catalisada por *secantes* metálicos. Na etapa 4 ocorre a reticulação e a viscosidade do filme aumenta rapidamente, acabando por secar e endurecer. [4, 10, 11]

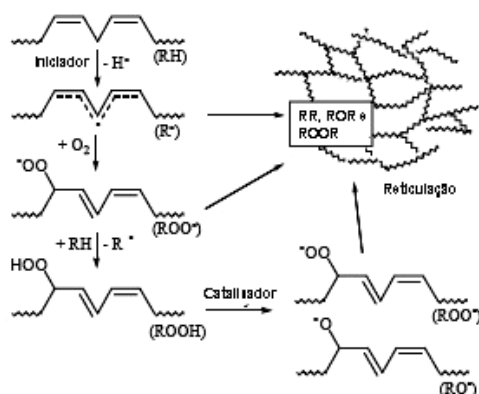


Figura 11 – Esquema representativo do processo de secagem oxidativa das resinas alquídicas. [4]

Os *secantes*, que consistem normalmente em sais de iões metálicos ou compostos de coordenação, aceleram as reacções de decomposição de hidroperóxidos. Se não se recorresse ao uso de *secantes*, a reticulação completa da resina alquídica poderia demorar meses, enquanto que com a sua adição a resina seca em apenas algumas horas.

Os *secantes* podem ser agrupados em três categorias: *secantes primários*, *secantes secundários* e *secantes auxiliares*. Estes são usados em conjunto, pois apresentam funções distintas.

Os *secantes primários* têm a função de catalisadores da auto-oxidação e actuam à superfície do filme, onde a concentração de oxigénio é superior. O metal mais usado é o cobalto, por ser mais eficaz à temperatura ambiente.

Os *secantes secundários* são activos na fase de reticulação, logo são responsáveis pela secagem em profundidade. Actualmente o metal mais usado é o zircónio.

Os *secantes auxiliares* são usados para melhorar a actividade de um *secante primário*. A acção deste *secante* ao nível molecular não é conhecida. O cálcio é o mais usado em conjunto com o cobalto e melhora diversas propriedades da tinta, como a dureza, o brilho e a secagem em condições atmosféricas adversas. [4, 11]

2.1.3 RESINAS ALQUÍDICAS ALTOS SÓLIDOS

As resinas alquídicas de *altos sólidos* não são novas mas a questão da redução de emissões de COVs nos revestimentos decorativos conferiu-lhes um maior protagonismo.

Existem dois métodos para aumentar o teor de sólidos nas resinas alquídicas, assegurando viscosidades que permitam o seu manuseamento: (i) através da alteração de solventes ou (ii) da diminuição da massa molecular.

Nas resinas alquídicas convencionais usam-se como solventes hidrocarbonetos alifáticos (ou misturas de alifáticos/aromáticos), que promovem a formação de ligações intermoleculares por pontes de hidrogénio, principalmente entre os ácidos carboxílicos, mas também entre os grupos hidroxilo. Estas ligações intermoleculares levam a um aumento na viscosidade da resina. Se forem usadas cetonas (solventes aceitadores de pontes de hidrogénio) ou álcoois (solventes aceitador/dador de pontes de hidrogénio), há uma redução significativa na viscosidade para o mesmo teor de sólidos da resina.

Outro método para aumentar o teor de sólidos, é diminuir a massa molecular das cadeias poliméricas, diminuindo a proporção de ácido dibásico/diol e aumentando o comprimento de óleo. No entanto, para se conseguir uma redução significativa de COVs por esta via implica que a resina alquídica apresente baixa funcionalidade para reticulação e baixa proporção de cadeias aromáticas/alifáticas. Ambas as alterações levam a um aumento do tempo de secagem do filme.[12]

2.2 DISPERSÕES ACRÍLICAS E EMULSÕES ALQUÍDICAS AQUOSAS

De acordo com Wicks e Jones, num sistema heterogéneo, quando a fase dispersa é um sólido, como é o caso do polímero, o sistema designa-se por *dispersão* em vez de emulsão. [5] Como é o caso das dispersões acrílicas aquosas.

Uma *emulsão* é um sistema heterogéneo com duas fases distintas, em que um líquido sob a forma de gotículas está suspenso num segundo líquido, no qual é insolúvel. [13] Como é o caso da emulsão alquídica.

2.2.1 SÍNTESE DE DISPERSÕES AQUOSAS

Nesta secção apresenta-se o mecanismo de polimerização das dispersões aquosas assim como as principais matérias-primas e processo de síntese.

2.2.1.1 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO

Trata-se de uma *polimerização por adição ou em cadeia*, onde existe um *centro activo* no final da cadeia em crescimento, ao qual os monómeros são adicionados sequencialmente, um a um. Independentemente do centro activo em questão, este tipo de mecanismo é definido pelas seguintes etapas:

Iniciação – formação do centro activo na molécula de monómero.

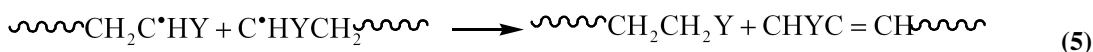


onde I representa o iniciador, R^{\bullet} o radical formado pela decomposição do iniciador e $CH_2 = CHY$ uma molécula de monómero.

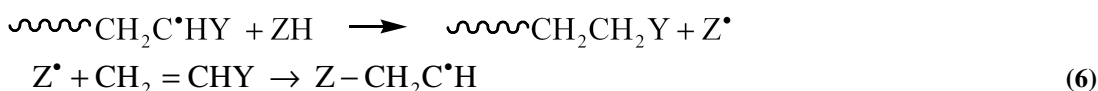
Propagação – adição de monómero ao centro activo da cadeia em crescimento e simultaneamente, transferência deste centro activo para o novo monómero adicionado.



Terminação – destruição do centro activo. Pode ocorrer por *combinação* (Equação 4) entre dois centros activos, resultando numa única molécula, ou por *dismutação* (Equação 5) – transferência de um H de uma cadeia em crescimento para o centro activo de outra.



Reacções de transferência – transferência do centro activo para outra molécula (monómero, solvente, outra cadeia de polímero, etc).



onde ZH representa uma molécula de iniciador, solvente ou monómero e $CH_2 = CHY$ uma molécula de monómero.

A *polimerização em emulsão* decorre em meio aquoso. As gotas de monómero são estabilizadas por um tensioactivo e/ou coloíde protector, sendo os iniciadores utilizados neste tipo de polimerização solúveis em água. Inicialmente o monómero encontra-se nas gotas de monómero e uma pequena parte está dissolvido na fase contínua ou dentro das micelas. Com a adição do iniciador, formam-se os centros activos, que começam por reagir com a pequena quantidade de monómero dissolvido em água, dando origem a oligómeros. Estes difundem-se através da fase contínua e entram dentro das micelas onde iniciam o crescimento das cadeias dando origem às partículas de polímero em crescimento. [14, 15]

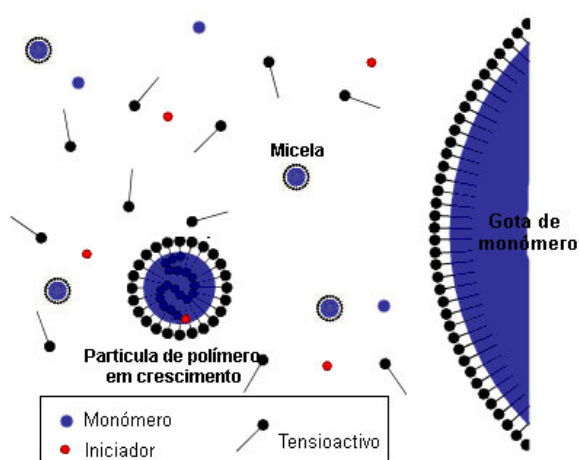


Figura 12 – Esquema da polimerização em emulsão. [16]

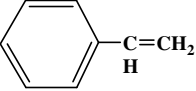
2.2.1.2 MATÉRIAS-PRIMAS

As principais matérias-primas utilizadas na polimerização em emulsão são o monómero, a água, o iniciador, o tensioactivo e/ou os colóides protectores.

Monómeros – os principais requisitos é que possam ser polimerizados por adição, que apresentem solubilidade limitada em água e que não reajam com a mesma.

Os monómeros mais utilizados nos ligantes destinados a revestimentos decorativos são os ésteres vinílicos (p.e. acetato de vinilo), ésteres acrílicos e metacrilatos (p.e. acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo) e estireno (Tabela 3).

Tabela 3 – Estrutura básica das principais classes de monómeros. [14, 17]

Acrilatos	Metacrilatos	Estireno	Éteres Vinílicos
$H_2C = CH - C[O] - OR$	$H_2C = CH(CH_3) - C[O] - OR$		$H_2C = CH - (O - C[O] - R)$

Iniciadores – são solúveis em água e são responsáveis pela formação de radicais livres. Estes radicais podem ser formados por decomposição térmica de peróxidos ou por reacções redox, p.e., o par persulfato/bissufito.

Os iniciadores mais usados são os peróxidos e os sais de persulfatos, como o peroxidissulfato de amónia. A molécula sofre clivagem térmica (a temperaturas entre os 50 – 90°C) na fase aquosa, Equação 7, dando origem a radicais aniões sulfato que podem iniciar a polimerização.



A Figura 13 ilustra a reacção de iniciação da polimerização do acrilato de etilo, utilizando o radical anião sulfato como iniciador.

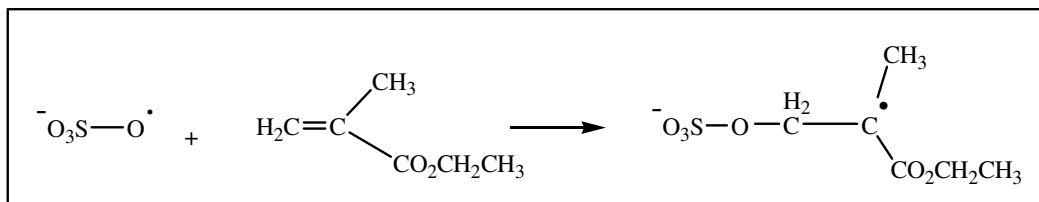


Figura 13 – Iniciação da polimerização do acrilato de etilo.[5]

Concentrações elevadas de iniciador diminuem a massa molecular do polímero, pois aumentam a concentração de cadeias em crescimento e a probabilidade de terminação destas. [5, 18]

Tensioactivos – são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda hidrofóbica (normalmente cadeias alquílicas). Os tensioactivos podem ser não-iónicos, catiónicos, aniónicos ou “*zwitterionicos*”, consoante a carga da parte hidrofílica. Têm um papel fundamental na polimerização em emulsão pois actuam como estabilizadores das gotículas de monómero, das cadeias de polímero em crescimento e do próprio ligante, após a reacção ter terminado.

Os tensioactivos apresentam solubilidade limitada em água e acima da *Concentração Micelar Crítica* estes agrupam-se em micelas. As moléculas de tensioactivo orientam a cauda hidrofóbica para o centro e a cabeça hidrofílica para o exterior, ficando em contacto com a água.

Existem dois mecanismos principais de estabilização das dispersões pelos tensioactivos: *repulsão electrostática* e *repulsão estérica*. No primeiro caso, considerando os tensioactivos aniónicos, cuja cabeça é um sal hidrofílico, a superfície da micela está carregada negativamente. Cada anião, tem por sua vez, um catião associado, formando uma camada carregada positivamente, designada Camada Stern. Esta é uma camada rígida e comporta-se como se fizesse parte da estrutura da micela. Quando duas micelas se aproximam sofrem repulsão electrostática impedindo desta forma a floculação. Estes tensioactivos são muito sensíveis à presença de iões, pelo que se tem que utilizar água desionizada na emulsão e geralmente um sal (por exemplo hidrogenocarbonato de sódio) no sentido de controlar a força iónica do meio. [5]

Exemplos de tensioactivos aniónicos são os sulfatos alquílicos, os ésteres de álcoois gordos e os sulfatos de alquilfenol éter.

No segundo caso, os tensioactivos usados são não-iónicos, a parte hidrofílica é formada p.e., por cadeias de poli(óxido de etileno). Os grupos éter ligam-se ao hidrogénio da água, formando uma camada. Quando duas micelas se aproximam, as camadas que as rodeiam são comprimidas. A resistência a essa compressão de volume é a chamada repulsão estérica. [5]

Exemplos de tensioactivos não-iónicos são os compostos alquilfenol etoxilados, que devido à sua toxicidade, tanto em termos ambientais como para saúde humana, estão a ser substituídos por outros tensioactivos etoxilados, como por exemplo, álcoois gordos etoxilados, ácidos gordos monoetanolamida etoxilados, etc. [18]

Os tensioactivos controlam o tamanho de partícula e a sua distribuição nas dispersões poliméricas. Os aniónicos reduzem o tamanho médio de partícula da dispersão de uma forma mais eficiente (a sua concentração micelar crítica é inferior) e são mais económicos do que os não-iónicos. No entanto os não-iónicos são mais eficientes na prevenção da floculação da dispersão durante o ciclo de congelamento – descongelamento, são menos sensíveis à presença de iões e às mudanças de pH. Normalmente utilizam-se os dois tipos de tensioactivos em simultâneo, uma vez que os não-iónicos têm tendência originar dispersões poliméricas com tamanho médio de partícula mais elevado.[19]

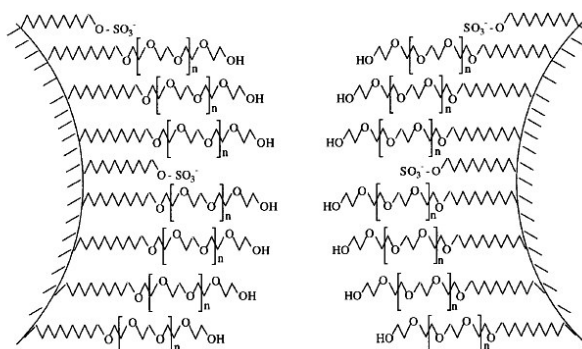


Figura 14 – Micelas estabilizadas com misturas de tensoativos iônicos e não-iônicos. [19]

Os tensoativos descritos não estão ligados covalentemente às cadeias poliméricas, encontram-se adsorvidos à superfície, logo podem sofrer dessorção para a fase aquosa e o equilíbrio entre a concentração de tensoativo adsorvido à superfície do polímero e a fase líquida depende da temperatura, da força iônica e do pH. Estes factores variam durante a armazenagem, a produção da tinta e a formação do filme. Uma alteração no equilíbrio adsorção-dessorção pode afectar a reologia e estabilidade da dispersão. A presença de tensoativo no filme seco de dispersão polimérica também pode afectar as propriedades da mesma. Durante o processo de coalescência das partículas de polímero, o tensoativo migra para a interface filme-ar, alinhando-se com a cabeça hidrofílica adsorvida ao filme e a cauda hidrofóbica dirigida para o ar. Esta concentração elevada de tensoativo adsorvida à superfície do filme afecta a aderência e a resistência à água do filme. Este problema pode ser minimizado recorrendo aos *tensoativos polimerizáveis*, como por exemplo co-polímeros em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno ou óxido de butileno com um grupo polimerizável no fim da cadeia (estrutura I e II da Figura15) [5, 19, 20]

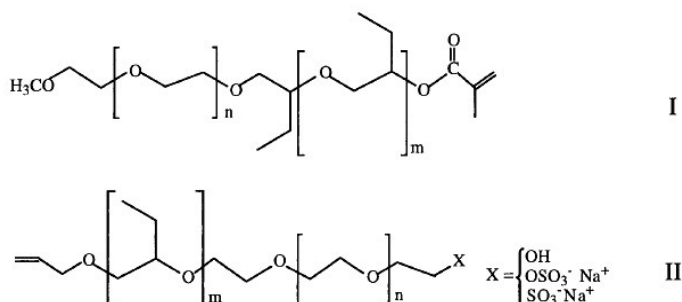


Figura 15 – Exemplos de tensoativos polimerizáveis.[19]

Os *tensoativos polimerizáveis* não apresentam os problemas dos tensoativos aniônicos e não-iônicos, pois fazem parte da estrutura do polímero e como tal melhoram a aderência ao

substrato e a estabilidade ao ciclo de congelamento-descongelamento, aumentam o brilho, melhoram a secagem, etc.

Colóides Protectores – polímeros solúveis em água que têm a capacidade de formar co-polímeros enxertados com o monómero e com as cadeias de polímero em crescimento.

Exemplo de um polímero utilizado para este efeito é o álcool polivinílico (APV). Durante a polimerização os iões radicais de iniciador captam um hidrogénio da cadeia do APV, formando um radical livre ao qual se vão adicionando moléculas de monómero (co-polímero enxertado). À medida que a cadeia vai crescendo, torna-se mais hidrofóbica e associa-se com outras cadeias poliméricas em crescimento. A parte correspondente à cadeia de APV, que é hidrofílica fica em contacto com a água.

Como se pode compreender, os colóides protectores são idênticos aos tensioactivos polimerizáveis. Em ambos os casos, há a formação de co-polímeros, no primeiro caso trata-se de copolímeros de enxerto e no segundo copolímeros em bloco. Além disso, apresentam o mesmo mecanismo de estabilização dos tensioactivos não-iónicos – *repulsão estérica*. No entanto estes conferem uma maior estabilidade às dispersões e aos filmes formados pois apresentam menor sensibilidade à água. [5, 18]

Água – é uma das matérias-primas fundamentais na polimerização em emulsão. A água natural contém componentes minerais (inorgânicos), orgânicos e gasosos. Dentro dos componentes minerais estão o cálcio e o magnésio (responsáveis pela dureza da água), sódio, potássio, cloro, sulfatos, nitratos, nitritos, flúor, fosfatos, boro, boratos e oxigénio. Na polimerização em emulsão com estabilização aniónica, os catiões multivalentes da água afectam a formação de partículas e a sua estabilidade. Além disso, variações na dureza da água provocam variações no tamanho de partícula e também podem contribuir para a instabilidade das partículas durante a polimerização. Para evitar estas situações, a água utilizada no processo de polimerização é previamente tratada. Os métodos de desionização mais comuns são a permuta iónica, osmose inversa e destilação, embora o método mais económico seja a permuta iónica. [18]

Além destas matérias-primas fundamentais, também são necessários **agentes anti-espuma** (que diminuem a formação de espuma), **coalescentes** (que facilitam a formação do filme da dispersão), **reguladores de pH**, **agentes de transferência de cadeia** (que regulam o crescimento da cadeia de polímero), **plastificantes** (que aumentam a flexibilidade da cadeia de polímero) e **conservantes** (protegem a dispersão da acção dos microrganismos).

2.2.1.3 PROCESSO DE SÍNTESE

Os processos de polimerização em emulsão mais comuns são o processo descontínuo e o semi-contínuo. No primeiro caso, colocam-se todos os reagentes, na sua totalidade, dentro do reactor no início da polimerização enquanto que no segundo só se introduz parte da formulação no início da reacção e os restantes reagentes são adicionados, continuamente ou em partes segundo um esquema de adição predefinido. O processo descontínuo é pouco versátil, pois as únicas variáveis que se podem controlar durante a polimerização são a temperatura, o tipo de reactor e o tipo e velocidade de agitação. Por este motivo, este processo é apenas usado em estudos académicos laboratoriais. O processo mais usado ao nível industrial é o semi-contínuo por ser muito versátil. O factor mais importante neste processo é a possibilidade de introdução controlada do monómero no reactor, que vai permitir todo o posterior controlo da reacção, quer ao nível de transferência de calor (uma vez que se trata de uma reacção exotérmica) quer ao nível das propriedades das partículas de polímero formadas. [5, 18]

A mistura monomérica pode ser introduzida de duas formas distintas: por adição directa ao reactor ou por pré-emulsão. Esta última envolve a emulsão de parte do monómero, água e tensioactivo da formulação no tanque de pré-emulsão. Após o início da reacção, a pré-emulsão entra no reactor de forma programada.

Independentemente do tipo de adição, no processo semi-contínuo, muitas vezes introduz-se entre 5 a 10% do total da mistura monomérica no reactor, no início da polimerização, permitindo a sua conversão total – sementeira. A adição dos restantes 90 a 95% permitem o crescimento das partículas de polímero formadas a partir da sementeira. O objectivo deste procedimento é controlar o tamanho de partícula e a distribuição do mesmo, que será mais estreita se a sementeira for curta. No entanto, se a concentração de tensioactivo for muita elevada e /ou a concentração de partículas semente for muito baixa, quando se adiciona o restante monómero ocorre a formação de novas partículas – nucleação secundária – levando ao aumento da largura da curva de distribuição de tamanhos de partícula.

No processo de adição directa da mistura monomérica, a concentração de tensioactivo é superior uma vez que este é todo adicionado no início da polimerização, enquanto que no processo de adição de pré-emulsão de monómero, parte do tensioactivo é usado na preparação desta. No processo de adição directa, o número de partículas formadas na sementeira é superior e a dispersão polimérica resultante apresenta um curva de distribuição de tamanhos de partícula mais larga.

Nos processos semi-contínuos a velocidade de adição da mistura monomérica ou pré-emulsão é fundamental para o controlo da reacção. A velocidade máxima de polimerização atinge-se quando a concentração de saturação de monómero nas partículas é atingida. No caso da velocidade de introdução do monómero no reactor ser inferior à velocidade máxima de polimerização, a polimerização ocorre sob *adição controlada de monómero*. Isto significa todo o monómero adicionado reage imediatamente (a taxa de conversão instantânea é superior a 90%). Logo, a polimerização sob adição controlada de monómero permite controlar a composição de copolímeros e a preparação de dispersões com morfologia controlada, como é o caso das dispersões núcleo-coroa que serão discutidas mais adiante. [18]

2.2.2 FORMAÇÃO DO FILME: MECANISMO E TEMPERATURA MÍNIMA DE FORMAÇÃO DE FILME

Os filmes das dispersões poliméricas aquosas formam-se por coalescência das partículas após a evaporação da água. A temperatura mínima à qual ocorre formação de filme designa-se por *Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF)* do ligante.

O mecanismo de filmificação tem sido estudado exaustivamente, mas ainda não está completamente explicado, no entanto, sabe-se que este se divide em três fases:

1. *Evaporação* da água e dos solventes. À medida que a água se vai evaporando, as partículas de polímero aproximam-se, ficando em contacto umas com as outras.
2. *Deformação* das partículas. O espaço entre as partículas reduz-se até ser equivalente ao de um capilar e consequentemente as forças de capilaridade pressionam as partículas entre si, levando à sua deformação. A temperatura de transição vítrea do polímero, T_g , controla a velocidade de deformação das partículas. Polímeros com T_g mais baixa são mais facilmente deformáveis.
3. *Coalescência* das partículas. A deformação das partículas empacotadas aumenta a área de contacto entre estas, promovendo assim a sua fusão. Forma-se um filme contínuo, cuja área superficial é apenas uma pequena fracção da área superficial do conjunto das partículas de polímero logo, durante o processo de coalescência há uma redução da energia livre superficial. Kendall e Padget sustentam que a redução da energia livre do sistema é o principal factor para que ocorra a coalescência. Outros autores defendem que as forças de capilaridade são determinantes.[5, 17, 21].

Na Figura 16 está ilustrado o mecanismo de formação do filme das dispersões aquosas.

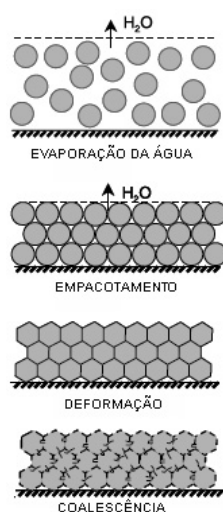


Figura 16 – Mecanismo de formação do filme das dispersões aquosas [21].

2.2.3 DISPERSÕES ACRÍLICAS NÚCLEO-COROA

As dispersões acrílicas núcleo-coroa surgiram da necessidade de combinar propriedades contraditórias num só polímero. Actualmente os requisitos dos revestimentos aquosos passa por boas propriedades do filme, como elevado brilho, elasticidade, dureza, resistência ao empilhamento, resistência à água e **baixo teor de COVs**.

Para se conseguir uma boa secagem a baixas temperaturas sem a adição de coalescentes, que são COVs, é necessário um polímero macio (com uma T_g baixa), isto resulta num filme com dureza deficiente e má resistência ao empilhamento as quais são conferidas por polímeros rígidos (com uma T_g elevada). A única solução para resolver esta dificuldade é usar sistemas poliméricos multi-fásicos.[22-24]

Os sistemas poliméricos multi-fásicos de base aquosa são geralmente preparados através de uma sequência de duas polimerizações em emulsão consecutivas com dois tipos de monómeros, onde a etapa de polimerização do segundo monómero é efectuada na presença da sementeira do primeiro. Este processo de polimerização permite não só a síntese de partículas núcleo-coroa, mas também outro tipo de morfologias como núcleo-coroa invertida. [24]

Os parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reacções que determinam a estrutura das partículas finais são: [24]

- A composição das fases, ou seja, a composição do co-polímero, Tg e polaridade;
- A proporção das duas fases;
- A compatibilidade entre fases;
- A sequência de polimerização;
- A massa molecular do polímero constituinte de cada fase. Esta é controlada através da quantidade de iniciador, agente de transferência de cadeia e temperatura de polimerização.

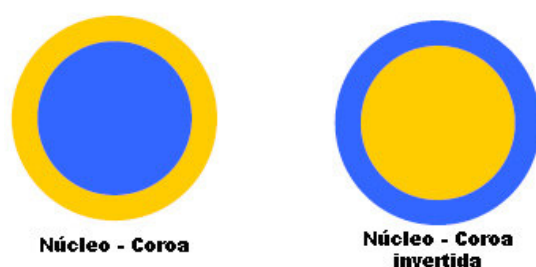


Figura 17 – Representações esquemáticas de morfologias de partículas multi-fásicas.

2.2.4 EMULSÕES ALQUÍDICAS

No seguimento das dispersões acrílicas núcleo-coroa e das resinas alquídicas altos sólidos surgiram também as emulsões alquídicas aquosas. As emulsões alquídicas são preparadas pelo processo de pós-emulsão, ou seja a resina alquídica (previamente polimerizada) é dispersa em água sob a forma de pequenas gotículas. Para se obter uma emulsão estável, o tamanho das gotículas deve ser reduzido (entre 0,2 e 50 μm). Neste ponto a escolha de tensioactivo é crucial. No caso dos tensioactivos não-iónicos, é necessário ter em conta os valores do balanço hidrofilico-lipofílico, pois estes devem ser seleccionados em função da polaridade da resina alquídica (teor de grupos hidroxilos, comprimento de óleo, índice de acidez) além de outros parâmetros como o grau de neutralização e a temperatura do processo de emulsão. O balanço hidrofilico-lipofílico do tensioactivo não-iónico aumenta com o grau de neutralização e diminui com o aumento da temperatura. A adição de tensioactivos aniónicos aumenta a estabilidade com aumento de temperatura da emulsão. Os agentes de neutralização e a temperatura do processo de emulsão levam a uma redução da tensão interfacial líquido-líquido e consequentemente à redução do tamanho das gotículas. [25, 26]



Figura 18 – Representação esquemática da produção de uma emulsão alquídica.

3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COVs

Entende-se por teor de COVs, a massa de compostos orgânicos voláteis, expressa em gramas por litro (g/l), presentes na formulação do produto pronto a utilizar, excluindo desta noção a massa de compostos orgânicos voláteis que, num dado produto, reage quimicamente durante a secagem, integrando-se no revestimento.⁷

A determinação do teor de COVs de um revestimento pode ser feita de forma teórica ou experimental.

3.1 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL

Se o revestimento a analisar apresentar um teor de COVs superior a 15%, utiliza-se o **Método da Diferença** (EN ISO 11890-1). Neste método determina-se o teor de COVs, T_{COVs} , através da seguinte equação:

$$T_{COVs} = 100 - T_{SÓLIDOS} - T_{ÁGUA} - T_{SOLV_ISENTOS} \quad (8)$$

O teor de sólidos, $T_{SÓLIDOS}$, do revestimento determina-se através do método descrito na norma ISO 3251 (2 horas a 105°C) e o teor de água, $T_{ÁGUA}$, através do método descrito na norma ISO 760 (titulação de Karl Fischer). O teor de solventes isentos, $T_{SOLV_ISENTOS}$, ou seja a quantidade de solventes com ponto de ebulição superior a 250°C, determina-se teoricamente a partir da formulação. Todos os valores são calculados em percentagem mássica.

⁷ Decreto- Lei nº181/2006

Se, no entanto, o revestimento apresentar um teor de COVs entre 0,1% e 15%, o método analítico é a **Cromatografia Gasosa**, descrito na norma EN ISO 11890-2.

A cromatografia gasosa é um método que permite separar componentes relativamente próximos de misturas complexas. Nas separações por cromatografia gasosa, a amostra é transportada numa fase móvel, gás inerte, que atravessa uma fase imiscível – fase estacionária, que se encontra dentro da coluna. As duas fases – móvel e estacionária – são escolhidas de forma a que os componentes da amostra se distribuam entre as duas fases em variados graus. O componente que é fortemente retido pela fase estacionária move-se lentamente com o fluxo da fase móvel, enquanto que o componente que tem menos afinidade com a fase estacionária, move-se rapidamente ao longo desta. Esta diferença de mobilidade dos vários componentes da amostra, faz com que cheguem ao detector separadamente, sendo o registo feito sob a forma de um cromatograma, cujos picos podem ser analisados qualitativamente e quantitativamente.

Um cromatograma fornece informação qualitativa sobre cada espécie da amostra através dos tempos de retenção, ou da posição da espécie na fase estacionária depois de um certo tempo de eluição. Ainda que os picos, não possam fornecer uma identificação segura das espécies presentes numa amostra, podem fornecer uma evidência segura da ausência de certos componentes. Se uma amostra não produz um pico com o mesmo tempo de retenção de um padrão, nas mesmas condições de funcionamento, pode assumir-se que o composto em questão não se encontra na amostra. Normalmente a cromatografia é usada como precursor às análises espectroscópicas qualitativas.

Em relação à análise quantitativa, esta pode ser efectuada com base na altura ou na área dos picos do cromatograma. No entanto é necessário fazer uma calibração prévia com padrões de composição semelhante aos componentes da amostra, fazendo a representação gráfica as alturas ou das áreas dos picos em função da concentração. [27]

O teor de COVs, em percentagem mássica, é determinado através da Equação 9, onde m_i corresponde à área ou altura de cada pico do cromatograma.

$$T_{\text{COVs}}(\%) = \sum m_i \times 100 \quad (9)$$

Os métodos de determinação descritos fornecem o teor de COVs expresso em percentagem mássica. No entanto, a legislação menciona valores limite em gramas por litro. Para fazer a

conversão, multiplica-se o valor obtido pela massa volúmica, ρ , do produto pronto a aplicar e por um factor 10 (Equação 10).

$$T_{\text{COVs}}(\text{g/l}) = T_{\text{COVs}}(\%) \times \rho \times 10 \quad (10)$$

A massa volúmica da amostra diluída, à temperatura de 23°C determina-se através do método descrito na norma ISO 2811.

3.2 DETERMINAÇÃO TEÓRICA

A determinação experimental do teor de COVs requer a utilização de diversas técnicas analíticas que nem sempre estão ao alcance dos produtores de revestimentos decorativos. Assim sendo, torna-se imprescindível proceder à previsão teórica do teor de COVs de um determinado revestimento.

Para tal, procede-se em primeira instância ao levantamento de todas as matérias-primas usadas numa determinada formulação. De seguida, determina-se a percentagem mássica de COVs de cada matéria-prima, recorrendo à informação técnica (fichas técnicas e de segurança) do fornecedor.

O teor de COVs de um revestimento, obtém-se através do somatório do teor de COVs de cada matéria-prima (incluindo o diluente para aplicação), $COVs_i$, afectado da sua contribuição, m_i , na formulação em causa, de acordo com a Equação 11.

$$T_{\text{COVs}}(\%) = \sum (m_i \times COVs_i) \quad (11)$$

O valor obtido é expresso em percentagem mássica, para o converter para gramas por litro utiliza-se a Equação 10.

3.3 EXEMPLO DA DETERMINAÇÃO TEÓRICA DO TEOR DE COVs DE UM ESMALTE ALQUÍDICO CONVENCIONAL.

A Tabela 4 apresenta uma formulação orientativa de um esmalte decorativo branco à base de uma resina alquídica longa em óleo, com 70% de sólidos em White Spirit. Apresenta também o

teor de COVs de cada matéria-prima e o teor total de COVs da formulação, ambos em percentagem mássica.

Tabela 4 – Formulação de um esmalte alquídico convencional e respectivo teor de COVs das matérias-primas.

Matéria-Prima	Massa (g)	COVs _i (%)	m _i × COVs _i (%)
Resina alquídica longa a 70% WS	43,91	31,00	13,6100
Dióxido de Titânio	26,36	0,00	0,0000
Dispersante	0,44	1,00	0,0044
Secante Cálcio, 5%	0,62	46,00	0,2850
Secante Cobalto, 2%	1,05	56,00	0,5880
Secante Zircónio, 6%	3,60	78,00	2,8080
White Spirit	13,60	100,00	13,6000
Xileno	1,14	100,00	1,14000
Metiletilcetoxima	0,18	100,00	0,1800
Diluyente para aplicação	9,10	100,00	9,1000
Total	100,00	$\sum m_i \times COVs_i = 41,32$	

A massa volúmica do esmalte, pronto a aplicar e a 23°C, é de 1,137 g/ml. Utilizando a Equação 10, chegamos a um teor de COVs igual a 479 g/l.

Uma vez que se trata de um esmalte decorativo, os valores limite de COVs da *subcategoria d*) apresentados na Tabela do *Anexo II-A do Decreto-Lei 181/2006* (Figura 1) são 400 g/l (2007) e 300 g/l (2010), logo o esmalte apresentado não pode ser produzido desde 1 de Janeiro de 2007.

4 PRODUÇÃO DE ESMALTES DECORATIVOS

A operação fundamental na produção de esmaltes decorativos é a dispersão dos pigmentos no veículo. Os pigmentos são partículas finamente divididas que têm tendência a formar aglomerados (Figura 19).

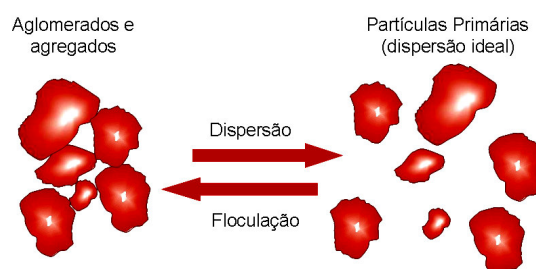


Figura 19 – Dispersão dos pigmentos no veículo. [28]

O processo de quebra dos aglomerados e a formação de uma dispersão estável de partículas primárias ocorre em três fases distintas: (1) molhagem, (2) separação ou dispersão e (3) estabilização (Figura 20).

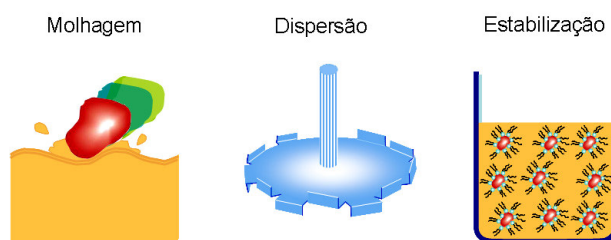


Figura 20 – Fases do processo de dispersão do pigmento no veículo. [28]

Durante a fase de *molhagem*, o ar ou outros contaminantes que se encontram na superfície do pigmento são substituídos pelo veículo. Um requisito necessário é: a tensão superficial do veículo do esmalte tem que ser inferior à energia livre superficial do pigmento. Nos sistemas aquosos, a molhagem de pigmentos de baixa polaridade pode ser um problema, devido à elevada tensão superficial da água.

Na fase de *separação ou dispersão*, os aglomerados de pigmento são separados em partículas primárias, sem que ocorra a redução do seu tamanho de partícula. Recorre-se a equipamentos como agitadores, moinhos, etc, que aplicam tensões de corte ao concentrado de pigmentos, cargas e veículo. Esta fase é muitas vezes designada de *moagem* e o concentrado de *pasta de moagem*.

A última fase – *estabilização* – é a mais importante, pois sem esta, as partículas primárias de pigmento podem voltar ao estado de agregados – *floculação*. Embora na *floculação*, as forças atractivas não sejam tão fortes como no pigmento seco em pó, sendo esta facilmente revertida através de tensões de corte mais baixas, tem consequências negativas no revestimento como perda de brilho, perda de cobertura, mudança de cor, sedimentação, etc.

Existem dois tipos de mecanismo de estabilização: *repulsão electrostática* e *repulsão estérica*. No caso da *repulsão electrostática*, são usados agentes dispersantes como os poliacrilatos e polifosfatos, que se adsorvem à superfície da partícula do pigmento, atribuindo-lhe carga eléctrica do mesmo sinal, evitando-se a *floculação* através da repulsão entre as diferentes partículas de

pigmento. Este tipo de estabilização é usado nos sistemas aquosos. Em alguns casos, a água interage fortemente com a superfície do pigmento, logo o agente dispersante tem que apresentar um grupo de ancoramento mais forte para competir com a água. Outro problema que pode surgir nos sistemas aquosos é a perda da estabilidade do ligante, pois os agentes dispersantes podem competir com os tensoactivos usados nas dispersões poliméricas.

A *repulsão estérica* é mais usada em sistemas com solventes orgânicos. Neste caso os agentes dispersantes são moléculas poliméricas com grupos de ancoramento ao pigmento e cadeias compatíveis com o veículo. Quando duas partículas de pigmento se aproximam, há uma perda de mobilidade das cadeias e consequentemente uma redução da entropia e um aumento da energia livre do sistema. Como tal, a resistência à redução da entropia do sistema resulta na repulsão das partículas. [5]

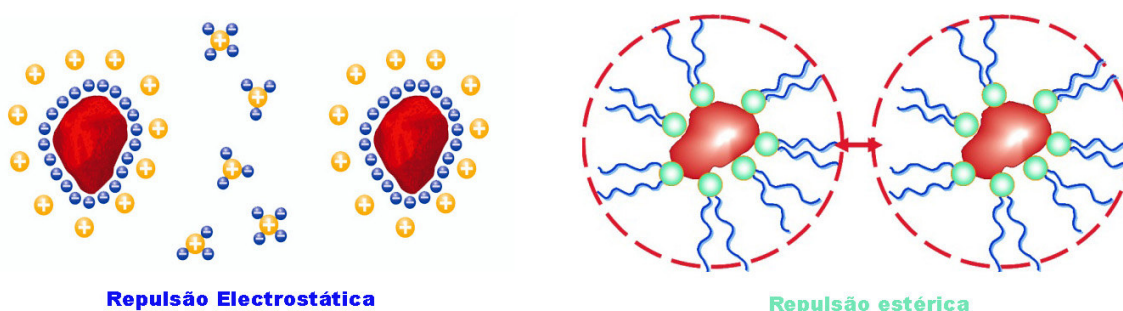


Figura 21 – Representação esquemática dos mecanismos de repulsão electrostática e estérica.[28]

4.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO E EQUIPAMENTO

No processo de produção de um esmalte decorativo distinguem-se três fases: *pré-mistura*, ou seja, introdução dos pigmentos e cargas no veículo e homogeneização da pasta de moagem; *moagem*, isto é, separação dos agregados de pigmento com recurso a tensões de corte e na presença de um agente dispersante (estabilizante) e *acabamento*, ou seja, mistura da pasta de moagem com os restantes constituintes da formulação e acerto de viscosidade do esmalte.

Usam-se entre um a dois equipamentos para realizar todo o processo. A selecção do equipamento é feita em função da tensão de corte que se pretende aplicar em cada uma das fases.

Os equipamentos usados neste trabalho são o *dispersor de alta velocidade* e o *moinho de esferas de vidro vertical*.

O *dispersor de alta velocidade* (Figura 22) é constituído por um veio com um disco que gira a alta velocidade num tanque cilíndrico vertical. A tensão de corte deste equipamento é baixa, logo só pode ser utilizado na moagem de pigmentos de fácil dispersão. É muitas vezes usado nas fases de pré-mistura e acabamento.[5]

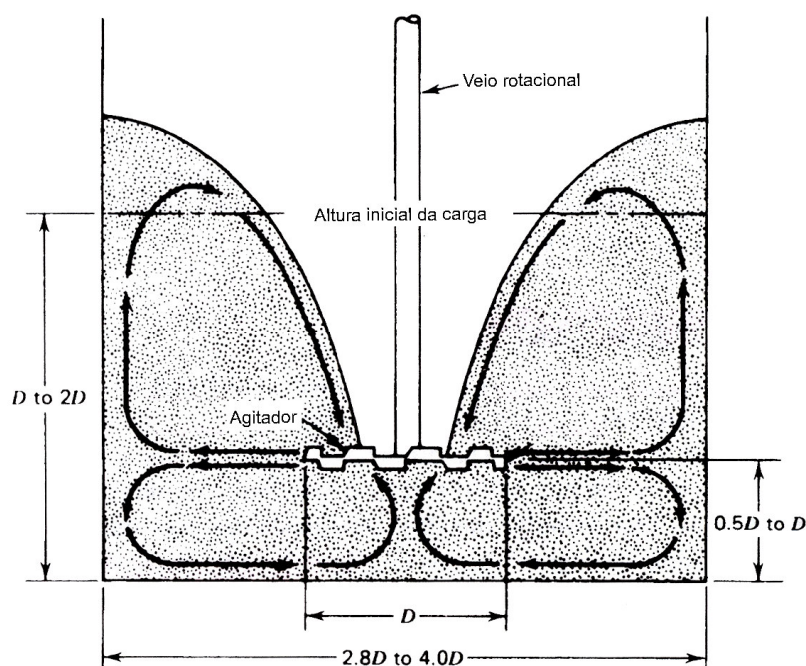


Figura 22 – Esquema representativo de um dispersor de alta velocidade, com o posicionamento correcto do disco. [5]

O *moinho de esferas vertical* (Figura 23) é constituído por um cilindro vertical com um rotor de alta velocidade com discos no seu interior. O espaço entre o rotor e o cilindro é preenchido parcialmente com esferas de vidro, cerâmicas ou metálicas de pequena dimensão, formando um leito. A pasta de moagem é introduzida por bombeamento, no fundo do cilindro e move-se até ao topo, através das esferas em movimento, sendo exposta a elevadas tensões de corte no percurso. Quanto mais elevada a viscosidade da pasta de moagem, maior é o tempo de residência desta dentro do cilindro e as tensões de corte são mais elevadas. A viscosidade da pasta de moagem deve estar entre 0,3 a 1,5 Pa.s.

Este equipamento serve apenas para a fase de moagem. As fases de pré-mistura e acabamento devem ser feitas no dispersor.[5]

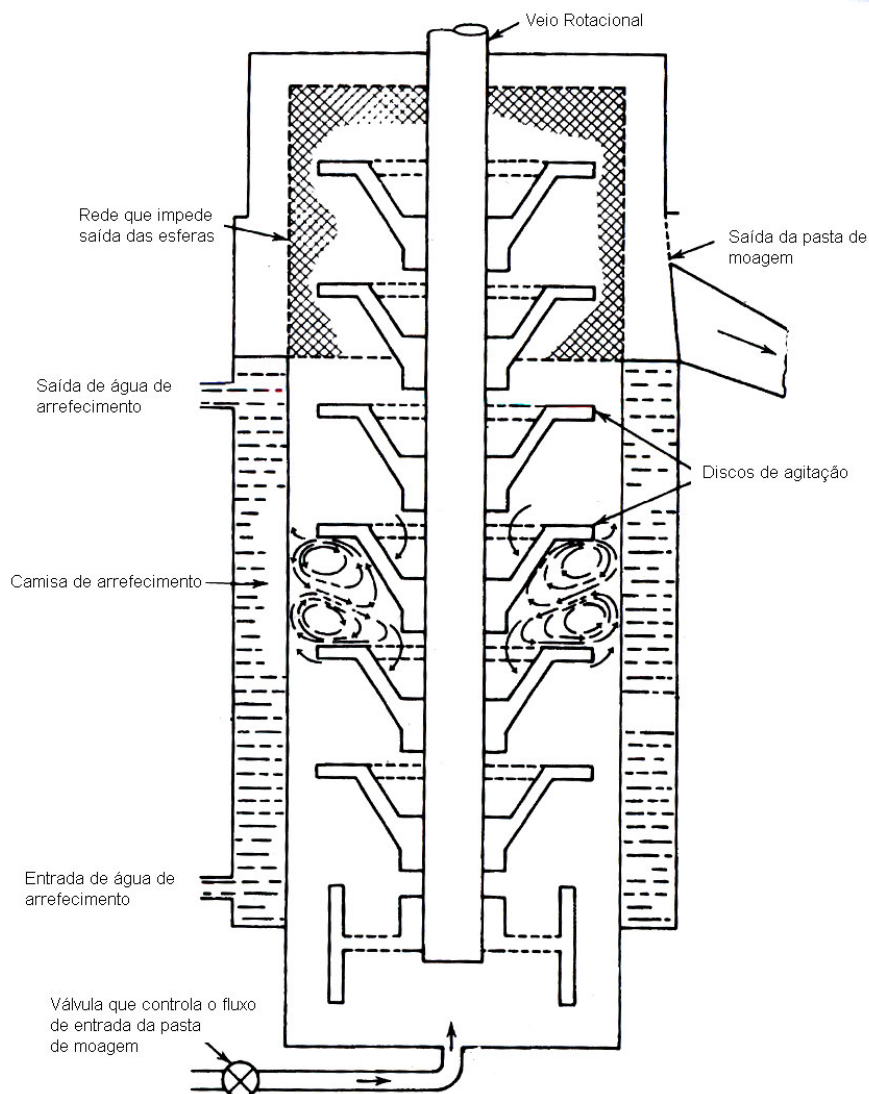


Figura 23 – Esquema representativo de um moinho de esferas vertical. [5]

5 OBJECTIVOS

As alternativas ao esmalte alquídico convencional propostas neste trabalho têm por objectivo cumprir os valores limite de 2010 da subcategoria d), ou seja, um teor máximo de COVs de 300 g/l para base solvente e 130 g/l para base aquosa, mantendo ou melhorando o desempenho do revestimento.

Uma vez que o ligante é o constituinte usado em maior percentagem na formulação de esmaltes decorativos e, como tal, um dos maiores contribuintes de COVs, as alternativas propostas neste trabalho focam formulações com diferentes tipos de ligantes.

Dentro do *sistema base solvente*, podem-se seguir dois caminhos diferentes:

1. Usar uma resina alquídica com um teor de sólidos ligeiramente superior (75%) e incorporar no sistema um solvente não COV, como p.e. água através do uso de agentes estabilizadores;
2. Aumentar o resíduo sólido do esmalte através do uso de uma resina alquídica com alto teor de sólidos.

Em relação ao *sistema base aquosa*, também existem duas hipóteses a estudar:

1. Optar por usar uma emulsão alquídica na formulação do esmalte;
2. Optar por usar dispersões acrílicas com morfologia homogénea ou heterogénea (núcleo-coroa) na formulação do esmalte.

CAPÍTULO II – TRABALHO EXPERIMENTAL

6 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES EM ESTUDO

Numa primeira fase do trabalho experimental, caracterizaram-se os ligantes em estudo – resinas alquídicas longas com 70%, 75% e 90% de resíduo sólido, emulsão alquídica aquosa e dispersões acrílicas aquosas com morfologia homogénea e heterogénea (núcleo-coroa).

As propriedades das resinas alquídicas analisadas são o resíduo sólido, a viscosidade, o índice de acidez, o índice de cor Gardner, a massa volúmica e o ponto de inflamação.

Relativamente à emulsão alquídica aquosa determinou-se o resíduo sólido, a viscosidade, o pH, a massa volúmica e o tamanho médio de partícula da emulsão. No caso das dispersões acrílicas, além das propriedades referidas também se determinou a temperatura mínima de formação de filme e o teor de monómero livre residual.

Com o objectivo de distinguir a morfologia das duas dispersões acrílicas aquosas, efectuaram-se ensaios de microscopia de electrónica de varrimento (*SEM*), embora sem sucesso. As amostras atingem temperaturas superiores às T_g dos polímeros, durante o ensaio, como tal não é possível observar a morfologia das partículas poliméricas.

No seguimento deste estudo efectuaram-se ensaios de microscopia de força atómica (*AFM*). As imagens obtidas não são conclusivas pois as amostras estavam muito concentradas impedindo a visualização das partículas poliméricas individualizadas.

Os métodos de análise usados estão descritos no Apêndice A.

7 ESMALTES DECORATIVOS – BASE SOLVENTE

Os esmaltes decorativos à base de resinas alquídicas em solução são normalmente produzidos em três fases. Na primeira fase faz-se a pré-mistura e homogeneização da pasta de moagem no dispersor. Na segunda fase, efectua-se a moagem no moinho de esferas de vidro vertical e na terceira fase, faz-se o acabamento do esmalte no dispersor, onde se misturam as restantes matérias-primas da formulação: o ligante, os secantes, o anti-peles e o solvente para acerto de viscosidade.

7.1 FORMULAÇÕES DOS ESMALTES BASE SOLVENTE

Na Tabela 5 são apresentadas as diferentes formulações com resinas alquídicas longas (base solvente) usadas na preparação dos esmaltes decorativos, para cumprir o limite 2010 de COVs

correspondente à categoria d) BS do anexo II-A do DL 181/2006 – 300 g/l. A formulação A corresponde a um esmalte convencional, usado antes do DL 181/2006 ter entrado em vigor, como tal vai servir como padrão. Nas formulações B e C utiliza-se uma resina alquídica longa com 75% de sólidos e introduz-se água no sistema, através do uso de estabilizadores (2-amino-2-metil-1-propanol – AMP90 e uma resina de polissacarídeo – RP). Ao contrário do AMP90, a RP não é introduzida directamente no sistema, faz-se previamente uma emulsão com resina alquídica, água, RP e solvente. A RP liga-se à resina alquídica e à água através de pontes de hidrogénio com os seus numerosos grupos hidroxilo. No caso do AMP90, este é adicionado previamente à adição de água para neutralizar os grupos ácidos da resina alquídica. O AMP90 é uma base forte e forma um sal muito polar, que permite a introdução de água sem requerer grande energia de agitação.

O esmalte D é formulado com uma resina alquídica longa com 90% de teor de sólidos. Ambas as resinas usadas nas formulações dos esmaltes B, C e D são diluídas em solvente não aromático – D40, enquanto que a resina da formulação A ainda é diluída em WS.

Tabela 5 – Formulações dos esmaltes decorativos, base solvente.

Matérias-Primas	Formulação A	Formulação B	Formulação C	Formulação D
Resina alquídica convencional – Longa, 70% WS	48,30	---	---	---
Resina alquídica – Longa, 75% D40	---	37,10	30,70	---
Resina alquídica altos sólidos – Longa, 90% D40	---	---	---	48,05
Agente reológico	---	0,10	0,10	---
Agente dispersante	0,48	0,45	0,40	0,62
Dióxido de Titânio	29,00	28,90	27,80	37,10
Cálcio 5%	0,68	1,30	1,25	0,43*
Cobalto 2%	1,16	1,05	1,00	0,25*
Zircónio 6%	3,96	1,35	1,35	1,02*
White Spirit	14,96	---	---	---
Xileno (mistura de isómeros)	1,26	2,05	---	---
Solvente D40	---	8,35	6,50	12,28
Solvente D60	---	---	1,25	---
Metiletilcetoxima	0,20	0,25	0,20	0,25
2-amino-2-metil-1-propanol – 90%	---	0,15	---	---
Água	---	18,95	---	---
Emulsão Auxiliar**	---	---	29,45	---
Massa total (g)	100,00	100,00	100,00	100,00

*Os secantes usados na Formulação D são mais concentrados: cálcio 10%, cobalto e zircónio a 12%.

** A emulsão auxiliar é constituída por resina alquídica, solvente, resina de polissacarídeo e água.

8 ESMALTES DECORATIVOS – BASE AQUOSA

Os esmaltes decorativos formulados com a emulsão alquídica e as dispersões acrílicas aquosas foram produzidos segundo um esquema diferente. As três fases de produção: pré-mistura, moagem e acabamento foram todas efectuadas no dispersor. A pasta de moagem é produzida sem ligante, uma vez que as dispersões e a emulsão não suportam elevadas tensões de corte nem elevadas temperaturas, tendo tendência a coagular. A pasta de moagem é adicionada ao ligante em agitação, a baixa rotação, na fase de acabamento.

8.1 FORMULAÇÕES DOS ESMALTES DE BASE AQUOSA

A Tabela 6 apresenta as formulações com emulsão alquídica e dispersões acrílicas aquosas, usadas na preparação de esmaltes decorativos, para cumprir o limite 2010 de COVs correspondentes à categoria d) BA do anexo A-II do DL 181/2006 – 130 g/l.

Na formulação E usa-se uma emulsão alquídica aquosa. Como se trata de uma resina alquídica é necessário o uso de secantes, neste caso usa-se uma mistura de cobalto/zircónio/lítio, para que ocorra a secagem oxidativa da mesma.

Nas formulações F e G usam-se duas dispersões acrílicas em que a principal diferença é a sua morfologia. A primeira apresenta uma morfologia homogénea e a segunda apresenta uma morfologia heterogénea do tipo núcleo-coroa.

Tabela 6 – Formulações dos esmaltes decorativos, base aquosa.

Matérias-Primas	Formulação E	Formulação F	Formulação G
Água	17,65	2,00	3,00
Agente dispersante	1,90	0,90	0,90
2-Amino-2-metil-1-propanol – 90%	---	0,10	0,10
Anti-espuma	0,40	0,10	0,10
Biocida	0,20	0,20	0,20
Fungicida-algicida	0,65	0,65	0,65
1,2 – Propilenoglicol	---	2,50	2,50
Dióxido de Titânio	23,80	20,50	20,50
Emulsão alquídica – 55%	47,60	---	---
Dispersão acrílica homogênea – 46%	---	60,80	---
Dispersão acrílica heterogênea (núcleo-coroa) – 46%	---	---	60,80
Espessante poliuretano – 30%	3,50	---	---
Secantes (Co/Zr/Li)	0,50	---	---
Água	1,60	0,65	0,65
Tensioactivo	0,20	---	---
1,2 – Propilenoglicol	2,00	6,00	5,00
Anti-espuma	---	0,10	0,10
NaOH 10%	---	1,00	1,00
Espessante acrílico – 30%	---	2,00	2,00
2,2,4-Trimetil-1,3-pentanediol	---	1,50	2,50
Monoisobutirato	---	---	---
Emulsão aquosa aniônica de cera de parafina modificada	---	1,00	---
Massa total (g)	100,00	100,00	100,00

9 CARACTERIZAÇÃO DOS ESMALTES DECORATIVOS – MÉTODOS DE ENSAIO

Os ensaios efectuados para a caracterização dos esmaltes decorativos dividem-se em dois grupos: (i) a caracterização do produto na lata, ou seja, o esmalte líquido e (ii) a caracterização do produto após aplicação no substrato adequado. Os esmaltes em estudo têm como finalidade aplicação à trincha em madeira.

Nos pontos seguintes descrevem-se os ensaios efectuados.

9.1 PROPRIEDADES DO PRODUTO NA LATA

As propriedades na lata caracterizam o esmalte na fase líquida, enquanto este se encontra armazenado.

9.1.1 VISCOSIDADE

A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento de um fluido e define-se como a razão entre a tensão de corte e a velocidade de corte aplicadas ao fluido. [5]

Os esmaltes decorativos são fluidos não Newtonianos, isto é, a sua viscosidade varia em função da velocidade de corte aplicada.

Existem vários instrumentos para determinar a viscosidade de um esmalte. Estes são seleccionados consoante a gama de velocidades de corte a que o esmalte é submetido. No gráfico da Figura 24 é apresentada a curva de viscosidade em função da velocidade de corte aplicada ao esmalte nas diferentes fases do processo: produção, armazenamento, transporte, aplicação, etc.

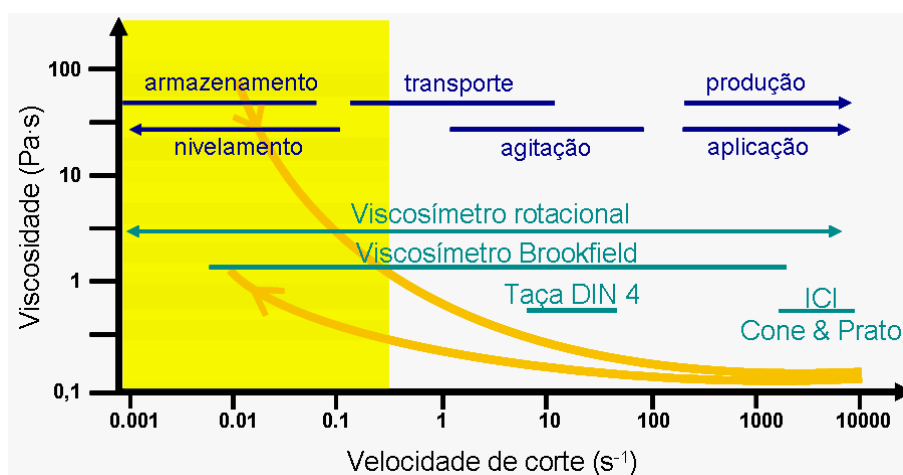


Figura 24 – Curva de viscosidade em função da velocidade de corte aplicada ao esmalte. [29]

A viscosidade é dependente da temperatura, logo é fundamental que a amostra de esmalte seja estabilizada a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

O **viscosímetro Stormer** (Figura 25) é usado para acertar a viscosidade do esmalte no final da sua produção e para controlar a evolução da viscosidade durante a armazenagem.

Este aparelho é constituído por uma pá, que quando é imergida no revestimento, gira a uma velocidade de 200 rpm. Mede-se a força necessária para manter essa velocidade de rotação. A viscosidade é expressa em Unidades de Krebs (UK).[5]



Figura 25 – Viscosímetro Stormer. [9]

Outro instrumento muito usado, é o viscosímetro Cone&Prato. Este viscosímetro permite-nos prever o comportamento do esmalte, quando este é submetido a elevadas velocidades de corte, que é caso da aplicação a rolo, trincha ou à pistola.

O **viscosímetro Cone&Prato** (Figura 26) é constituído, como o próprio nome revela, por um prato onde é colocada a amostra e um cone, com um determinado ângulo, que gira a 750 rpm. O aparelho mede o torque aplicado pela resistência exercida pelo fluido. A viscosidade é expressa em poises (P).

O cone apresenta um determinado ângulo de forma a manter a velocidade de corte constante. A temperatura da amostra é controlada através da passagem de água de refrigeração no prato. [5]

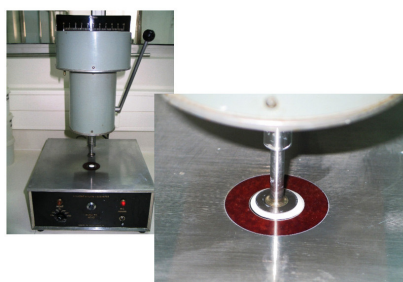


Figura 26 – Viscosímetro de Cone& Prato ICL. [9]

Além dos instrumentos descritos, também se usam as **taças de escoamento** que não fornecem valores de viscosidade absoluta e são mais usadas para acerto de viscosidades do esmalte, por adição de diluente, para aplicação à trincha, pistola, rolo, etc. O processo de medição da viscosidade com estas taças consiste em tapar o orifício de escoamento com o dedo, encher a taça

com a amostra e cronometrar o tempo que a amostra demora a fluir após se destapar o buraco. A viscosidade é expressa em segundos. (Figura 27)

Neste trabalho, usou-se uma taça DIN4, para acertar a viscosidade dos esmaltes base solvente a 70s, através da adição de diluente. O esmalte C não necessitou de ser diluído a 70s, pois com 90s de viscosidade DIN4 já era possível efectuar a sua aplicação à trincha sem problemas de nivelamento.



Figura 27 – Medição da viscosidade com a taça DIN4. [9]

9.1.2 RESÍDUO SÓLIDO

É o conteúdo em constituintes não voláteis, algumas vezes também referido como teor de sólidos, corresponde à quantidade de resina, dispersão e restantes matérias-primas que fica após a amostra ter sido sujeita a condições de ensaio específicas (tempo e temperatura da estufa).

No caso dos esmaltes decorativos aquosos, pesa-se entre 1 a 2 g de amostra, coloca-se na estufa a 105°C durante 2 horas. No caso dos esmaltes decorativos de base solvente, pesa-se 2 g de amostra e coloca-se na estufa a 125°C durante 1 hora.

Retira-se a amostra da estufa, deixa-se arrefecer no excicador durante 15 minutos e volta-se a pesar.

O resíduo sólido é expresso em percentagem e determina-se através da Equação 12:

$$RS = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (12)$$

Onde M_f é massa da amostra após o tempo de estufa e M_i é a massa inicial da amostra.



Figura 28 – Procedimento usado na determinação do resíduo sólido de resinas/revestimentos.[9]

9.1.3 ESTABILIDADE À ARMAZENAGEM

Este método de ensaio permite determinar a estabilidade de um revestimento quando sujeito a armazenagem a 50°C durante 28 dias.

Após esse período, verifica-se se o revestimento apresenta sinerese, ou seja, se há separação de fases na parte superior da lata e mede-se essa parte superior com uma régua (se for inferior a 1 mm não se efectua a medição); determina-se a viscosidade de Stormer e o pH. Este ensaio simula algumas das alterações que podem ocorrer durante a armazenagem à temperatura de 23°C num período de 6 a 12 meses.

O produto é considerado estável se não houver uma variação de viscosidade superior a 20%.

9.2 PROPRIEDADES DO PRODUTO APLICADO

9.2.1 APLICABILIDADE

Neste ensaio avaliam-se as características de aplicabilidade do revestimento no substrato, tais como facilidade de espalhamento (ausência de marcas da trincha), formação de bolhas de ar ou micro-espuma. Os defeitos são classificados segundo uma escala qualitativa de 0 a 5, onde 0 representa ausência de defeitos (ótimo) e 5 representa muitos defeitos (mau).

O resultado final é qualitativo, classifica-se a aplicabilidade segundo a escala: boa, razoável ou má.



Figura 29 – Aplicação do esmalte decorativo, à trincha, em madeira.

9.2.2 NIVELAMENTO

Todos os métodos de aplicação de um revestimento levam à formação de um filme húmido com irregularidades, p.e as marcas da trincha ou do rolo. O *nivelamento* de um revestimento é a capacidade que este tem para formar um filme liso sem irregularidades, antes de secar.

Para testar o nivelamento dos esmaltes em causa, aplica-se um filme com 200 µm de espessura húmida sobre uma carta de contraste BYK Gardner Ref^a 2854, utilizando um traçador em espiral. Deixa-se secar o filme durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas ($T=23\pm2^{\circ}\text{C}$ e $H_r=50\pm5\%$). Avalia-se visualmente se o filme está liso ou apresenta as irregularidades de aplicação à superfície.

O resultado final é qualitativo, classifica-se a aplicação de acordo com uma escala de 0 a 5, onde 0 corresponde a um nivelamento óptimo e 5 corresponde a um nivelamento péssimo.



Figura 30 – Ensaio de nivelamento. [9]

9.2.3 COR

A cor tem três componentes fundamentais: observador, fonte luminosa e objecto. Se algum destes componentes falhar, não existe cor. [5]

O sistema de medição de cor usado actualmente na Europa é o CIELAB. Este sistema de cor foi proposto pela CIE⁸ em 1976 e é o que melhor descreve todas as cores visíveis ao olho humano. As cores são definidas por três coordenadas: L^* , a^* e b^* . Onde L^* representa a luminosidade ($L^*=0$ é preto e $L^*=100$ é branco), a^* representa as coordenadas opostas verde ($-a^*$) e vermelho ($+a^*$)

⁸ *Comission Internationale de l'Eclairage*

e o b^* representa as coordenadas opostas azul ($-b^*$) e amarelo ($+b^*$). Com este sistema, qualquer cor corresponde a um ponto no gráfico da Figura 31. [30]

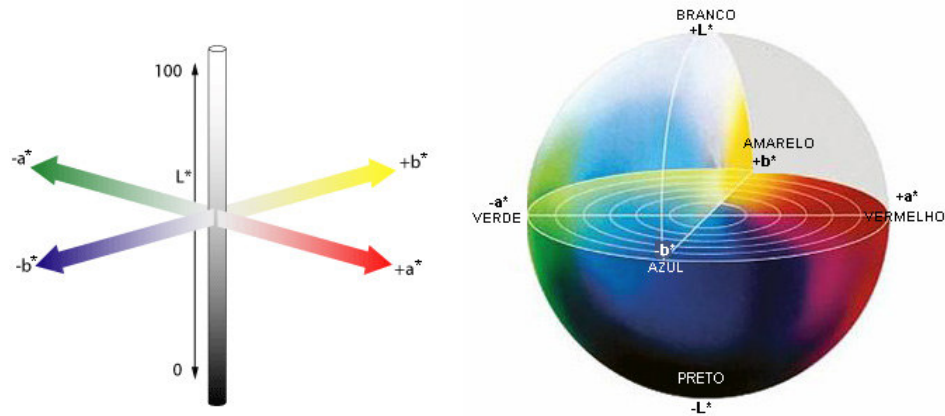


Figura 31 – Sistema de cor CIELAB. [30, 31]

No gráfico da Figura 32 é apresentado um plano transversal da esfera de cores (Figura 31) onde estão representadas duas cores designadas por X e Y. A diferença entre esses dois pontos X e Y, ΔE , é determinada conforme a equação 13.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (13)$$

Onde Δa representa a variação de cor no eixo do a^* , Δb representa a variação de cor no eixo do b^* e ΔL representa a variação de luminosidade no eixo do L^* . O ΔE representa a diferença total entre as duas cores, mas não indica a direcção do desvio. Enquanto que um Δa^* positivo, indica que a cor Y está avermelhada relativamente à cor X e um Δb^* negativo indica que a cor Y está azulada relativamente à cor X. [29]

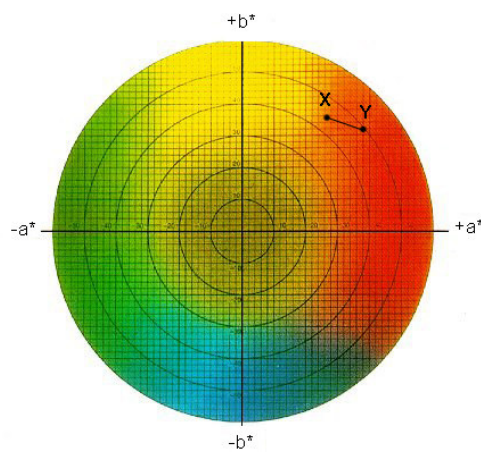


Figura 32 – Corte transversal da esfera de cores CIELAB. Comparação da cor Y com a cor X (padrão). [32]

Os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* , assim como a variação de cor, ΔE e o amarelecimento, Δb^* , foram determinados com o espectrofotómetro Minolta. Os valores são apresentados em Unidades Arbitrárias (u.a.).



Figura 33 – Espectrofotómetro Minolta.[9]

9.2.4 BRILHO

O brilho é, tal como a cor, uma percepção visual resultante da incidência de uma fonte luminosa num objecto. As superfícies lisas e brilhantes reflectem a luz principalmente numa só direcção (ângulo de iluminação é igual ao ângulo de reflexão). A intensidade da luz reflectida é dependente do ângulo de iluminação e das propriedades do material. No caso de superfícies mates e rugosas, a luz é reflectida em todas as direcções (Figuras 34 e 35).

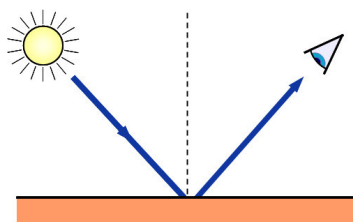


Figura 34 – Superfície brilhante. [29]

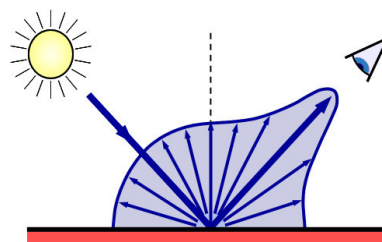


Figura 35 – Superfície mate. [29]

A determinação do brilho especular de uma superfície faz-se com um medidor de brilho. Este mede a intensidade de luz reflectida, segundo um determinado ângulo. Os resultados são apresentados em Unidades de Brilho (u.b.) e são relativos à quantidade de luz reflectida por um vidro preto padrão com um índice refractivo definido. O valor de brilho para este padrão é 100 u.b (calibração).

Para determinar o brilho dos revestimentos em causa, aplica-se um filme com uma espessura húmida de 300 μm sobre uma placa de vidro. Deixa-se secar este filme durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas ($T=23\pm 2^\circ\text{C}$ e $H_r=50\pm 5\%$) e efectua-se as leituras com o Medidor de brilho Micro-TRI-Gloss μ da BYK Gardner (refª 4528).

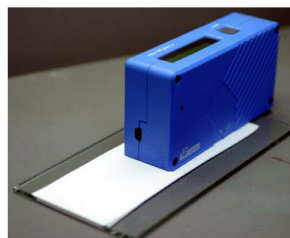
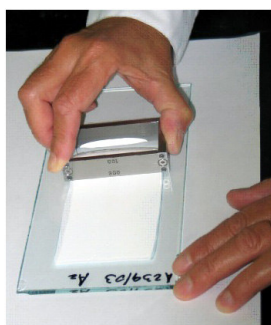


Figura 36 – Ensaio para determinação do brilho especular. [9]

Os ângulos de leitura usados nos revestimentos decorativos são 20°, 60° e 85°. A geometria selecciona-se consoante o brilho do revestimento que se pretende caracterizar: brilhantes – ângulos de 20° e 60°; semi-brilhantes – ângulo de 60° e mates – ângulos de 60° e 85°.

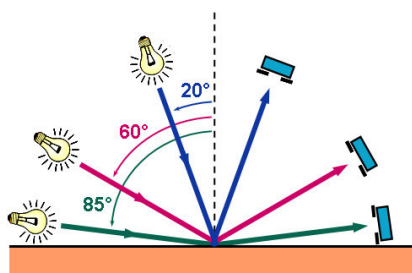


Figura 37 – Geometrias usadas na determinação do brilho especular. [29]

O gráfico da Figura 38 apresenta um estudo efectuado a treze amostras de revestimentos, que visualmente apresentam brilhos desde o mate até ao brilhante. Efectuaram-se medições de brilho, com os três ângulos, representadas pelas três curvas no gráfico. Apenas na zona das curvas com declive constante é que o brilho é caracterizado correctamente. Nas restantes zonas das curvas os valores obtidos já não correspondem ao que se percepçiona visualmente. Este estudo revela a geometria que se deve usar, consoante o brilho da amostra. [29]

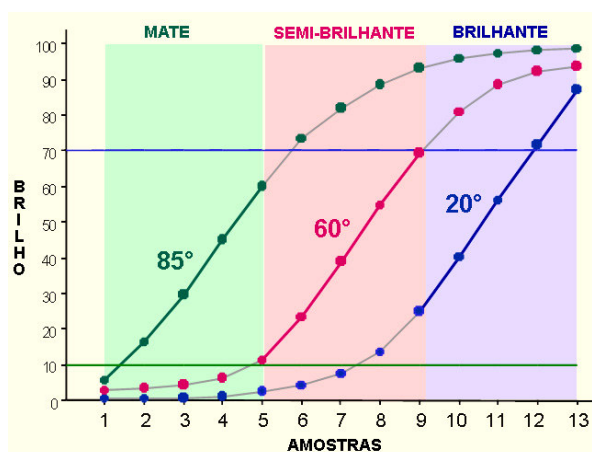


Figura 38 – Curvas de brilho, nas três geometrias, de treze amostras de esmalte com brilhos desde o mate até ao brilhante. [29]

9.2.5 RAZÃO DE CONTRASTE

A razão de contraste é um método usado para determinar a opacidade de um revestimento. A opacidade depende da quantidade de luz que é reflectida pela superfície.

Para determinar a razão de contraste de um revestimento aplica-se um filme com espessura húmida de 100 µm sobre uma carta de contraste BYK Gardner 2854 (10,5×14,8 cm). Deixa-se secar durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas ($T=23\pm2^{\circ}\text{C}$ e $H_r=50\pm5\%$). Efectuam-se três leituras sobre o filme aplicado na zona negra da carta e três leituras na zona branca, com o espectrofotómetro Minolta.

A razão de contraste é determinada através da equação 14.

$$RC = \frac{\text{Reflectância da zona negra}}{\text{Reflectância da zona branca}} \times 100 \quad (14)$$



Figura 39 – Espectrofotómetro Minolta e carta de contraste com revestimento aplicado. [9]

9.2.6 TEMPO DE SECAGEM

Com este ensaio, determina-se o tempo de secagem superficial e em profundidade de revestimentos de base alquídica.

Aplica-se um filme de revestimento com uma espessura húmida de 100 µm sobre uma régua de vidro. Coloca-se a régua no aparelho de secagem e selecciona-se a velocidade pretendida (6, 12 ou 24 horas).

No final do ensaio, identificam-se as fases do processo de secagem. A secagem superficial corresponde ao ponto de transição de um risco a tracejado para um risco contínuo. A secagem em profundidade corresponde ao ponto onde termina o traço contínuo.

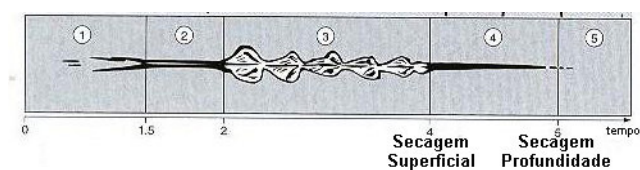


Figura 40 – Esquema representativo de um ensaio de secagem, com os tempos de secagem superficial e em profundidade assinalados. [29]

Os resultados são expressos em horas (h). O equipamento utilizado é um aparelho registador do tempo de secagem *Drying Time Record BK* (velocidades 6-12-24 horas).

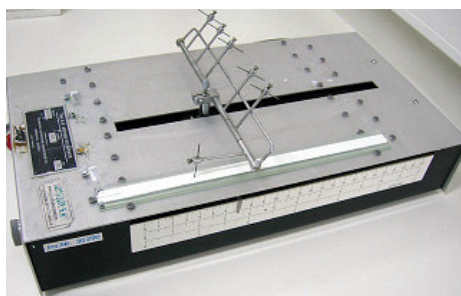


Figura 41 – Aparelho registador do tempo de secagem. [9]

9.2.7 DUREZA PENDULAR

Este método tem como objectivo determinar a dureza de um revestimento com o Pêndulo de König.

Aplica-se um filme de revestimento com uma espessura húmida de 100 μm sobre uma placa de vidro. Deixa-se secar durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas ($T=23\pm 2^\circ\text{C}$ e $H_r=50\pm 5\%$).

Coloca-se o filme no suporte, eleva-se com a alavanca, para que o pêndulo fique suspenso. Coloca-se o pêndulo na posição inicial (6°), liga-se o contador automático de oscilações e solta-se o pêndulo.



Figura 42 – Pêndulo de König. [9]

Regista-se o número total de oscilações até o pêndulo atingir a amplitude final (3°). O resultado final é expresso em segundos (s). Cada oscilação demora 1,437 s.

Este ensaio efectua-se após 24, 48, 72 horas, assim como 7 e 14 dias de secagem.

9.2.8 SENSIBILIDADE À ÁGUA

Com este ensaio pretende-se determinar a absorção de água e a perda de massa de revestimentos, quando estes se encontram imersos em água durante 1,3 e 7 dias.

Aplica-se um filme de revestimento com 400 µm de espessura húmida numa placa de vidro forrada a *Teflon* e deixa-se secar na sala com temperatura e humidade controladas ($T=23\pm2^{\circ}\text{C}$ e $H_r=50\pm5\%$) durante 7 dias. Após 48h de secagem destaca-se o filme da placa de vidro e vai-se virando diariamente até perfazer os 7 dias de secagem.

Com a prensa de corte, fazem-se dois provetes de filme com 4×4 cm.

Pesam-se rigorosamente os provetes na balança analítica e colocam-se num copo com água destilada, na proporção de 100 ml por cada 1g de filme. Coloca-se o copo tapado na sala de temperatura e humidade controladas. Após 24 horas de imersão retiram-se os provetes do copo, elimina-se o excesso de água à superfície com papel absorvente e pesam-se.

Deixa-se secar os provetes à temperatura ambiente durante o tempo necessário (no mínimo 2 dias) até se obter massa constante. Repete-se o procedimento anteriormente descrito para 3 e 7 dias de imersão em água.

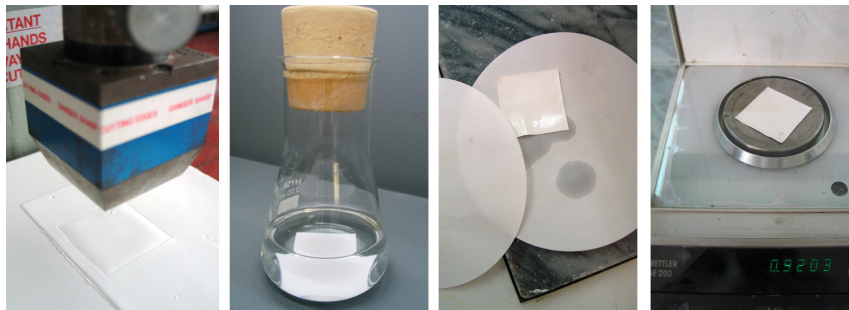


Figura 43 – Procedimento usado para a determinação da absorção de água cíclica. [9]

A absorção de água (AA) e a perda de massa (PM) são determinadas através das equações 15 e 16 e expressas em percentagem (%):

$$AA = \frac{A_i - M_0}{M_0} \times 100 \quad (15)$$

$$PM = \frac{M_0 - M_i}{M_0} \times 100 \quad (16)$$

Onde M_0 é a massa inicial do provete antes de ser imerso em água (g), A_i é a massa do provete após 1, 3 e 7 dias de imersão em água e M_i é a massa do provete após imersão seguida de pelo menos 2 dias de secagem até se obter massa constante.

9.2.9 RESISTÊNCIA AO EMPILHAMENTO

A resistência ao empilhamento é a capacidade do revestimento não colar a outra superfície e, consequentemente não alterar a sua aparência, quando pressionado contra essa superfície durante um período de tempo prolongado. Por exemplo, os revestimentos aplicados em caixilharias de janelas têm que apresentar boa resistência ao empilhamento, para que esta não cole ao caixilho.

Aplica-se sobre uma cartolina um filme de 60 μm de espessura húmida com um aplicador em espiral. Deixa-se secar durante 24h na sala de temperatura e humidade controladas ($T=23\pm 2^\circ\text{C}$ e $H_r=50\pm 5\%$). Cola-se fita adesiva de duas faces em 8 lâminas de vidro (ensaio em quadruplicado) e colam-se as lâminas ao verso da cartolina revestida, utilizando a outra face da fita adesiva. Empilham-se as lâminas 2 a 2, com as faces revestidas em contacto, formando um ângulo de 90° e de seguida coloca-se o pistão de aço de 1 kg sobre os provetes empilhados durante 1 hora. Se após esse intervalo as lâminas não colarem, repete-se o ensaio prolongando o tempo de empilhamento para 2 horas.

Coloca-se o provete a ensaiar no suporte do aparelho para o ensaio do empilhamento, de modo a que a lâmina superior fique apoiada no suporte inferior de madeira, e que o suporte superior de madeira fique apoiado sobre a lâmina inferior. De seguida, coloca-se cuidadosamente o pistão de madeira sobre o suporte superior de madeira. Coloca-se um copo vazio com a capacidade de 2 litros sobre o pistão. O sistema tem que ficar centrado.

Coloca-se uma ampola de vidro cheia com água num suporte vertical e na base do suporte, por baixo da abertura da ampola, coloca-se o aparelho para o ensaio de resistência ao empilhamento previamente descrito.

Abre-se a ampola. A água vai enchendo o copo e o peso deste vai obrigar a lâmina inferior a separar-se da superior. Quando estas se separam, fecha-se de imediato a torneira e pesa-se o copo com a água, o pistão de madeira e o suporte de madeira superior.

Caso ocorra quebra das lâminas, repete-se o ensaio.

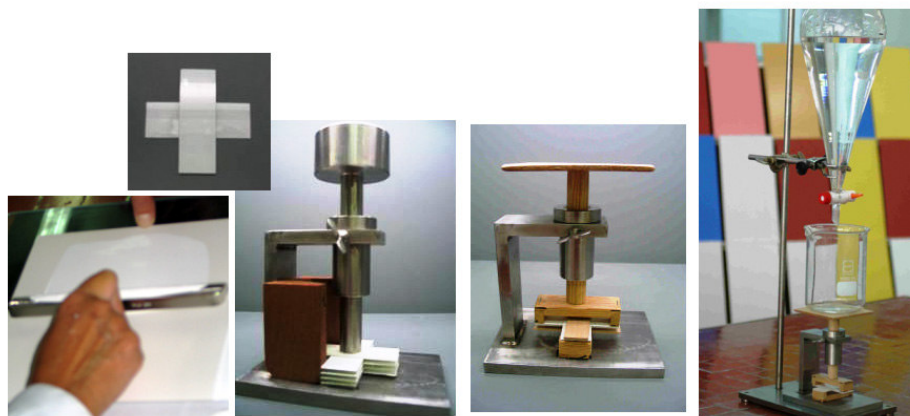


Figura 44 – Procedimento usado para determinar a resistência ao empilhamento de um revestimento. [9]

O empilhamento (*blocking*) calcula-se através da equação 17.

$$E = \frac{M_t}{A} \quad (17)$$

Onde M_t é a massa total do copo com água e suportes de madeira (g) e A é a área de contacto entre os filmes de revestimento ($6,76 \text{ cm}^2$).

Se o resultado for superior a 300 g/cm^2 ($M_t > 2030 \text{ g}$), repete-se o ensaio reduzindo o tempo de empilhamento para 30 minutos. Se o resultado for inferior a 50 g/cm^2 ($M_t < 340 \text{ g}$), repete-se o ensaio aumentando o tempo de empilhamento para 2 horas.

Quanto maior for a massa necessária para separar a área de contacto entre os filmes de revestimento, menor é a resistência ao empilhamento do revestimento em teste.

9.2.10 ENVELHECIMENTO NO ESCURO À TEMPERATURA AMBIENTE

Este ensaio tem como objectivo avaliar a resistência do revestimento quando colocado num local escuro e à temperatura ambiente.

Aplica-se um filme de revestimento com $300 \mu\text{m}$ de espessura húmida sobre uma placa de vidro. Deixa-se secar durante 24 horas, na sala com temperatura e humidade controladas ($T=23\pm 2^\circ\text{C}$ e $H_r=50\pm 5\%$). Mede-se o brilho e os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* . Coloca-se a amostra dentro de uma gaveta isenta de claridade à temperatura ambiente durante 360 dias.

Mede-se o brilho, a variação de cor (ΔE) e o amarelecimento (Δb^*) após 30, 60, 90, 180 e 360 dias de envelhecimento.

9.2.11 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL ACELERADO NA CÂMARA QUV

Este ensaio tem como objectivo reproduzir, numa câmara QUV, o efeito da luz solar, humidade e temperatura quando um revestimento é exposto às condições atmosféricas no exterior.

A câmara de QUV submete os revestimentos a ciclos de radiação UV e condensação.

Apesar da radiação UV constituir apenas 5% da luz solar, é a responsável pela degradação dos materiais poliméricos. Por seu turno, a condensação sob a forma de orvalho é mais prejudicial para os revestimentos do que a chuva, uma vez que permanece durante mais tempo em contacto com o material, levando a absorções de água significativas. Os efeitos destrutivos da luz e da humidade são normalmente acelerados quando há um aumento de temperatura.[33]

As condições dos ciclos da câmara de QUV a que os esmaltes ficam sujeitos são: período de 4 horas de radiação ultravioleta a cerca de 60°C (lâmpadas UVA 340), seguido de um período de 4 horas de condensação a cerca de 45°C. Efectuam-se 84 ciclos correspondentes a 28 dias (672 horas).

Na preparação das amostras para o ensaio, aplicam-se dois filmes de revestimento com 300 µm de espessura húmida sobre duas placas de alumínio e deixam-se secar durante 7 dias na sala com temperatura e humidade controladas. Um dos filmes serve de padrão e o outro é submetido ao envelhecimento acelerado. Efectuam-se medições de cor e brilho antes de colocar a placa na câmara de QUV. Depois de retirar a placa da câmara de QUV, determina-se a variação de cor (ΔE) e o amarelecimento (Δb^*) e efectuam-se leituras de brilho. Verifica-se ainda se há alterações de superfície comparativamente à placa padrão.

O aparelho utilizado neste ensaio é uma câmara de envelhecimento acelerado – QUV – *Q Panel Company*, ref^a SE (vertical).



Figura 45 – Câmara de envelhecimento acelerado QUV. [9] Representação esquemática. [33]

CAPÍTULO III – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

10 PROPRIEDADES DOS ESMALTES DECORATIVOS

Neste ponto do trabalho apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos nos ensaios efectuados aos esmaltes decorativos. As propriedades estudadas estão divididas em dois grupos: propriedades do produto na lata e propriedades do produto aplicado.

10.1 PROPRIEDADES DO PRODUTO NA LATA

Uma vez que o objectivo principal deste trabalho é a formulação de esmaltes decorativos que cumpram os limites de COVs impostos no DL181/2006 começou-se por determinar o teor de COVs de cada esmalte.

O gráfico da Figura 46 apresenta o teor de COVs, obtido por cálculo teórico (ver ponto 3.2), após diluição dos esmaltes de base solvente à viscosidade adequada para aplicação à trincha. Os esmaltes aquosos não necessitam de diluição.

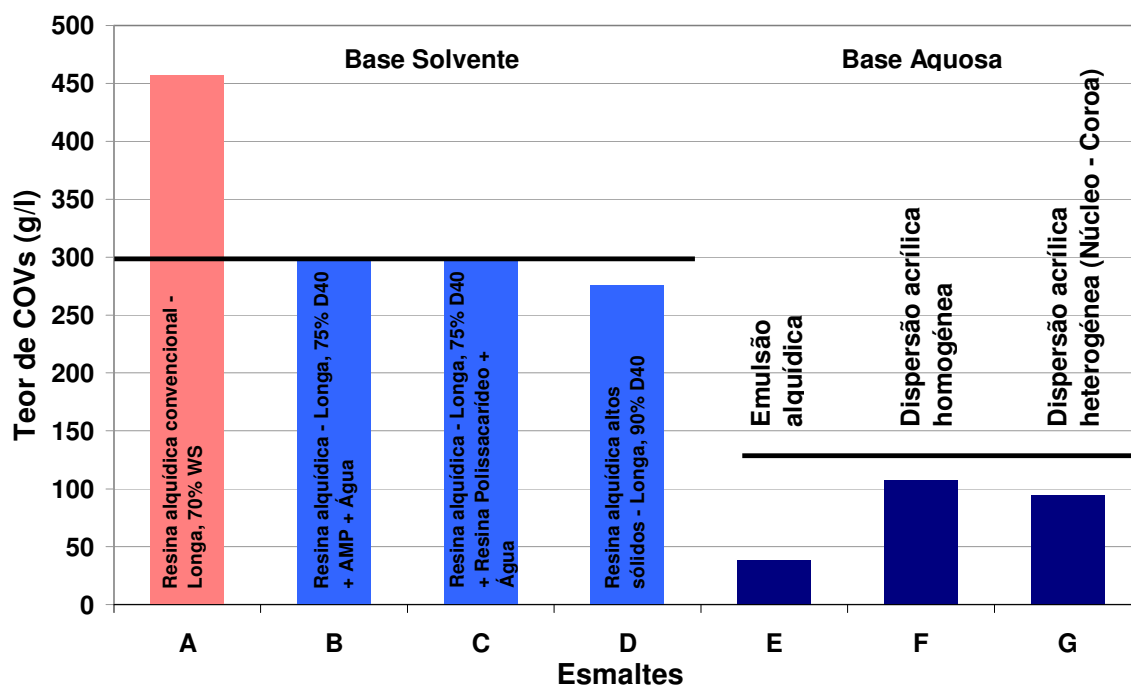


Figura 46 – Teor de COVs dos diferentes esmaltes e respectivos limites máximos definidos no DL181/2006 para a categoria d) base solvente e base aquosa.

O DL 181/2006 impõe, a partir de 2010, um limite máximo de teor de COVs para os esmaltes decorativos da categoria d) de 300 g/l para a base solvente e 130 g/l para a base aquosa.

Da análise do gráfico da Figura 46 verifica-se que o esmalte A excede o limite de teor de COVs e como tal não pode ser produzido nem comercializado, assim sendo este esmalte vai servir apenas de padrão em termos de propriedades do produto formulado. Das alternativas propostas ao esmalte A, em termos de base solvente, o esmalte D – formulado com uma resina alquídica altos sólidos – é o que apresenta menor teor de COVs, no entanto os esmaltes B e C também cumprem a legislação em causa, pois apresentam respectivamente 299 e 298 g/l. As alternativas aquosas estão todas bastante abaixo do limite, sendo o esmalte à base de emulsão alquídica aquosa – esmalte E – o que apresenta o menor teor de COVs – 38g/l.

No caso dos esmaltes de base solvente, o resíduo sólido está directamente relacionado com o teor de COVs, pois uma das formas possíveis de reduzir este parâmetro é aumentar os sólidos do esmalte.

O gráfico da Figura 47 apresenta o resíduo sólido dos diferentes esmaltes. Os valores obtidos para os esmaltes de base solvente – A, B, C e D – estão representados pelas colunas mais claras e os esmaltes de base aquosa – E, F e G – estão representados pelas colunas mais escuras.

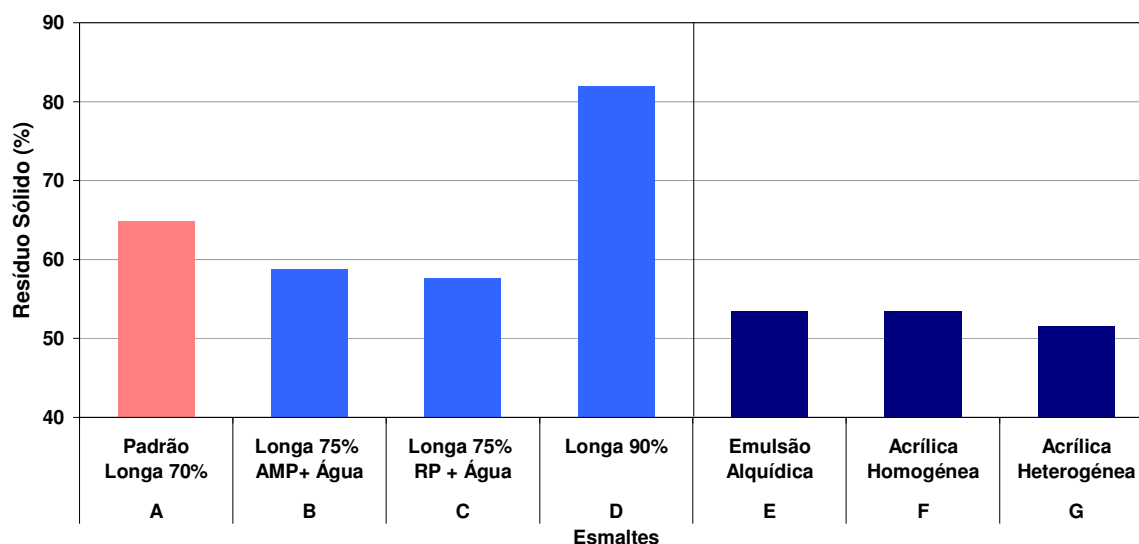


Figura 47 – Resíduo sólido dos diferentes esmaltes decorativos.

Da análise dos resultados podemos constatar que o Esmalte D é o que apresenta maior resíduo sólido tal como seria de esperar uma vez que foi formulado com uma resina alquídica com

90% de teor de sólidos e além disso a percentagem de dióxido de titânio usada na sua formulação também é superior comparativamente às restantes formulações. Apesar dos esmaltes B e C serem formulados com uma resina com um resíduo sólido superior ao do esmalte padrão (A), a introdução de água nas suas formulações reduz o seu teor de sólidos assim como o teor de COVs.

Os esmaltes de base aquosa – E, F e G – apresentam resíduos inferiores aos esmaltes de base solvente – A, B, C e D, pois os ligantes aquosos têm todos baixos teores de sólidos, comparativamente às resinas alquídicas de base solvente.

A estabilidade à armazenagem é uma das propriedades determinantes de um revestimento, pois é preciso ter em conta que os esmaltes são sistemas heterogêneos e, p.e. um aumento de viscosidade ou a formação de resíduo duro, enquanto se encontra na lata, implica a sua reformulação total. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Estabilidade à armazenagem dos esmaltes.

Propriedades (após 28 dias a 50°C)	BASE SOLVENTE				BASE AQUOSA		
	Esmalte A	Esmalte B	Esmalte C	Esmalte D	Esmalte E	Esmalte F	Esmalte G
	Padrão 70%	75% + AMP+ Água	75% + RP + Água	90%	Emulsão Alquíd.	Acrílica Homog.	Acrílica Hetero.
Visc. Stormer a 23°C (UK)	85,2	86,6	86,0	84,4	84,4	90,2	106
Aumento de viscosidade (%)	6,5	8,2	7,5	5,5	1,9	3,4	17,5
Sinerese (mm)	0,0	0,0	3,0	0,0	15	10	0,0
pH	---	---	---	---	6,5	8,0	7,4

No gráfico da Figura 48 comparam-se os resultados de viscosidade Stormer, no dia da produção do esmalte (inicial) e após o ensaio de estabilidade à armazenagem a 50°C durante 28 dias.

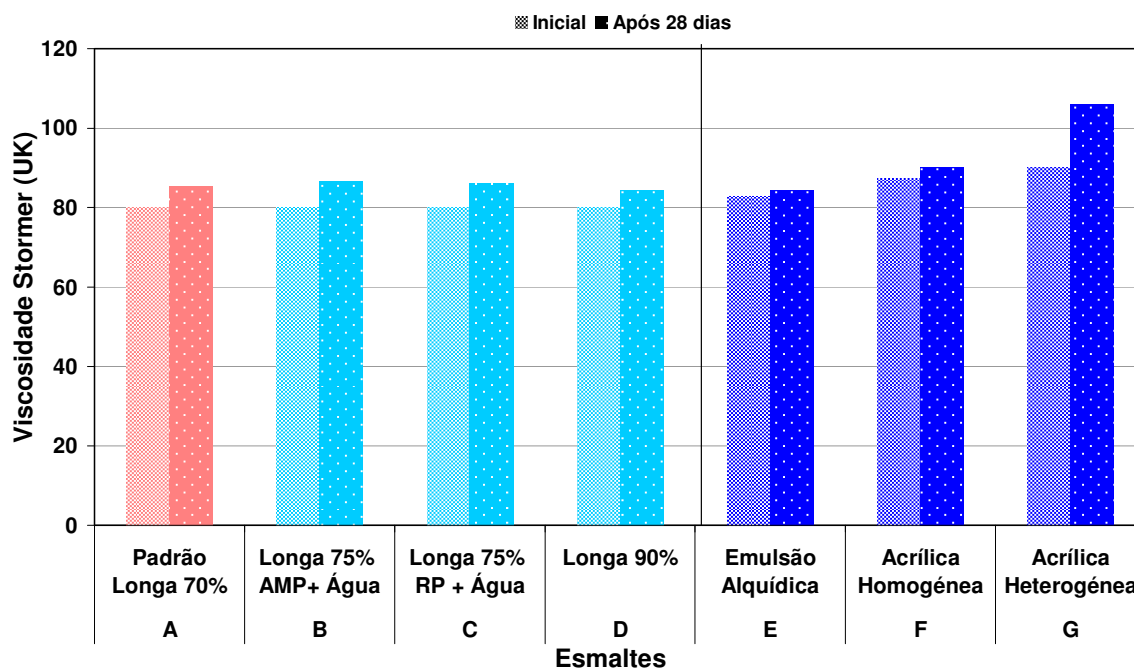


Figura 48 – Viscosidade Stormer inicial e após 28 dias de armazenagem a 50°C.

A viscosidade de Stormer é usada para caracterizar o esmalte quando este é submetido a baixas velocidades de corte, nomeadamente enquanto se encontra armazenado na lata.

É de notar que os esmaltes de base solvente – A, B, C e D – foram formulados de forma a apresentar todos a mesma viscosidade Stormer inicial (80 UK), pois normalmente é o valor usado como especificação do produto. No caso dos esmaltes aquosos, estes foram formulados para serem “prontos a aplicar”, ou seja, a viscosidade que apresentam na lata é a de aplicação.

Em termos de estabilidade à armazenagem, todos os esmaltes apresentam aumentos de viscosidade Stormer inferiores a 20%, como se pode observar na Tabela 7, pelo que se pode concluir que todos são estáveis. O esmalte E foi o que apresentou menor incremento de viscosidade – apenas 1,9% e o esmalte G foi o que apresentou o maior – 17,5%. Uma vez que este último apresenta um incremento próximo dos 20%, a sua estabilidade à armazenagem pode ser melhorada, p.e. reduzindo o teor de espessante na sua formulação.

Os esmaltes C, E e F apresentaram alguma sinerese, mas pouco significativa, pois nenhum dos esmaltes apresentava depósito duro no fundo da lata e todos foram facilmente homogeneizados com agitação manual.

10.2 PROPRIEDADES DO PRODUTO APLICADO

Outro objectivo deste trabalho, para além da redução do teor de COVs nos esmaltes decorativos, é manter ou melhorar o desempenho dos mesmos. Como tal estudaram-se as propriedades dos diferentes esmaltes após aplicação num substrato.

Começou-se por estudar a aplicabilidade e o nivelamento dos diferentes esmaltes, pois são propriedades fundamentais para o utilizador final. De seguida estudaram-se as propriedades de secagem e dureza, as propriedades ópticas – brilho, cor e opacidade, a sensibilidade à água, a resistência ao empilhamento, fez-se o envelhecimento no escuro à temperatura ambiente e o envelhecimento artificial acelerado na câmara QUV. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 12 (Apêndice C) e serão discutidos de seguida.

Uma vez que se tratam de esmaltes decorativos para aplicação à trincha em madeira, foi esse o substrato usado para testar a sua aplicabilidade. Os esmaltes de base solvente foram previamente diluídos, enquanto os esmaltes de base aquosa foram aplicados sem diluição.

Da análise da Tabela 12 (Apêndice C) verificamos que todos os esmaltes apresentam em geral uma boa aplicabilidade, ausência de defeitos, à excepção de um ou outro caso de ocorrência de bolhas de ar durante a aplicação e marcas da trincha após secagem do esmalte – esmaltes B e D.

Em relação ao nivelamento, todos os esmaltes apresentaram resultados excelentes, à excepção do G. Este resultado está directamente relacionado com a viscosidade Stormer e pode ser optimizado, como já foi referido anteriormente, reduzindo o teor de espessante acrílico usado na sua formulação.

Ainda relacionadas com a aplicabilidade temos as propriedades que avaliam a secagem dos esmaltes. Os esmaltes acrílicos apresentam secagem física, por evaporação do solvente (água, neste caso) enquanto que os esmaltes alquídicos, para além da secagem física, também apresentam secagem oxidativa, das cadeias de ácidos gordos insaturados. O ensaio de secagem superficial e em profundidade permite-nos avaliar a velocidade da reacção de auto-oxidação dos esmaltes alquídicos, por este motivo são apresentados apenas resultados para os esmaltes A, B, C, D e E. [4]

A Figura 49 apresenta os resultados de secagem dos esmaltes formulados com ligantes alquídicos.

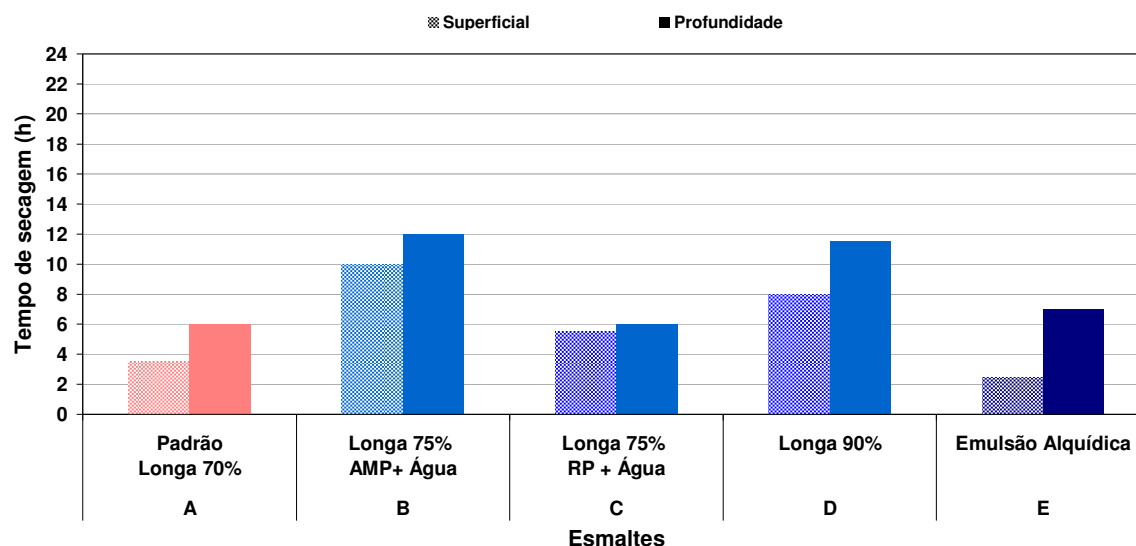


Figura 49 – Tempos de secagem à superfície e em profundidade dos esmaltes que têm por base um ligante alquídico.

Nenhum dos esmaltes apresenta tempos de secagens iguais ao padrão. O esmalte C apresenta o mesmo tempo de secagem em profundidade, no entanto a secagem superficial é pior. O esmalte E apresenta tempo de secagem superficial mais curto, mas a secagem em profundidade é ligeiramente mais longa. No entanto estes dois esmaltes são os que secam melhor, dentro dos esmaltes alquídicos. Os esmaltes acrílicos – F e G – secam ao tacto em aproximadamente 30 min.

Em relação ao esmalte D, como foi formulado com uma resina alquídica de altos sólidos é normal que a reticulação das cadeias seja mais demorada, daí o aumento nos tempos de secagem. Em relação ao esmalte B eram expectáveis tempos de secagem similares aos do esmalte C. Esta diferença provavelmente deve-se ao uso do AMP90, pois como se pode observar na Figura 50 o esmalte B apresenta tempos de secagem mais longos do que um esmalte formulado apenas com a resina alquídica longa (75% de sólidos) sem adição de água.

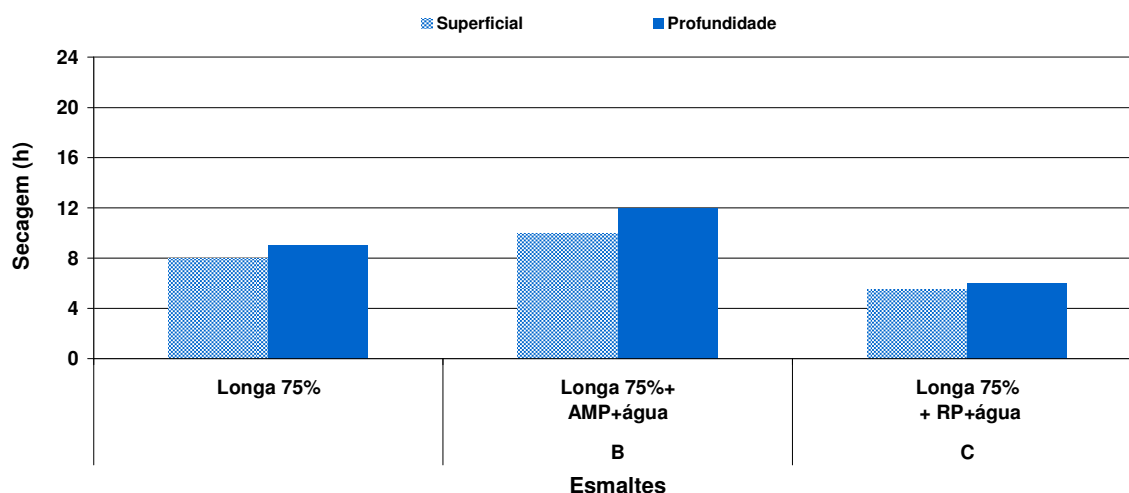


Figura 50 – Comparação dos tempos de secagem dos esmaltes B e C com o esmalte formulado sem adição de água.

A dureza pendular permite-nos avaliar a extensão da reacção de reticulação dos ligantes alquídicos e a coalescência das partículas nos ligantes acrílicos. [4]

A Figura 51 apresenta o gráfico da evolução da dureza de König dos esmaltes durante um período de 14 dias.

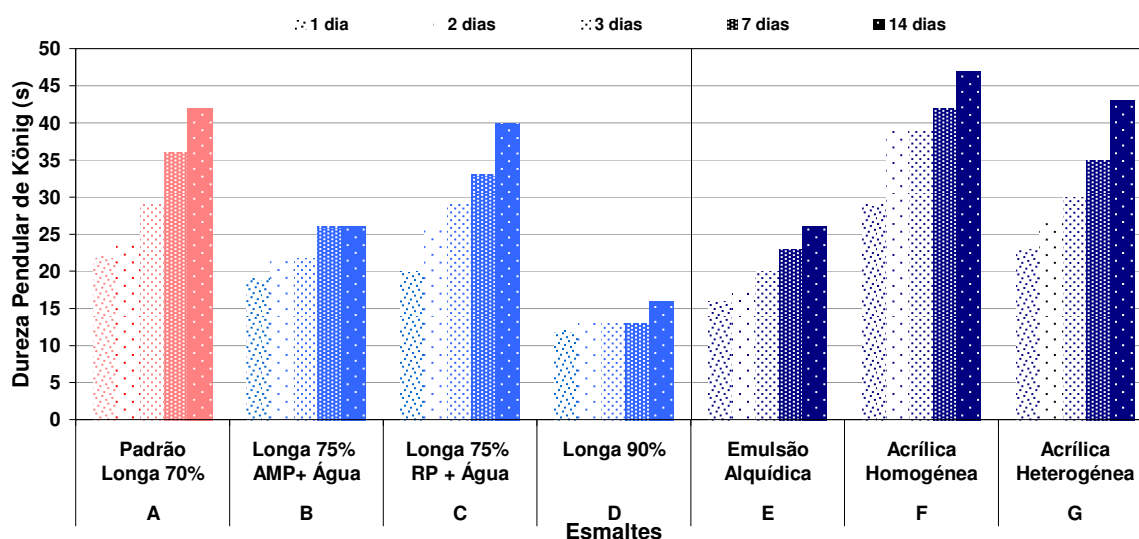


Figura 51 – Evolução da dureza pendular de König com o tempo para os diferentes esmaltes.

Da primeira análise da Figura 51, constata-se que os esmaltes F e G, formulados com dispersões aquosas, apresentam perfis de dureza semelhantes ao esmalte padrão (A).

Em relação aos esmaltes formulados com resinas alquídicas, apenas o esmalte C apresenta valores de dureza similares ao padrão. Comparando os esmaltes B e C, pois as suas formulações contêm água para redução do teor de COVs, podemos concluir que a RP favorece mais a reticulação da resina alquídica do que o AMP. A Figura 52 mostra que os esmaltes B e C apresentam melhor evolução de dureza pendular dos esmaltes comparativamente ao esmalte formulado apenas com a resina alquídica longa a 75%, sendo que o esmalte que contém RP apresenta ainda melhores resultados.

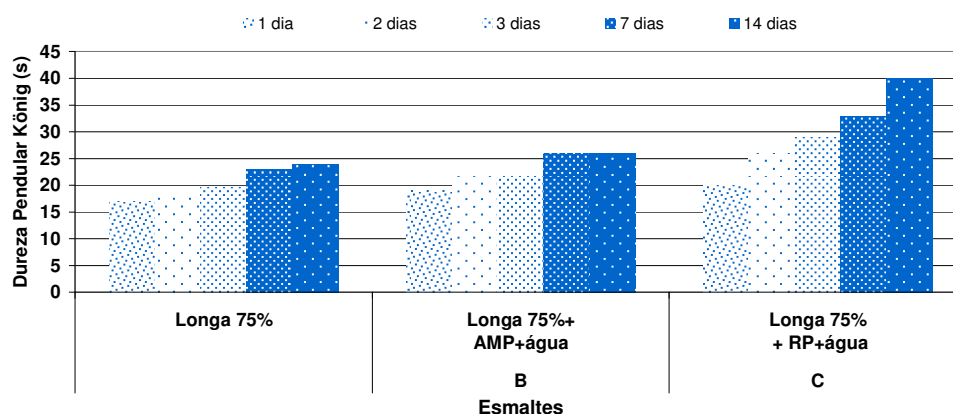


Figura 52 – Comparação da evolução da dureza pendular de König dos esmaltes B e C com um esmalte alquídico formulado sem adição de água.

O esmalte D apresenta valores muito baixos de dureza o que seria de esperar, pois sendo formulado com uma resina alquídica com alto teor de sólidos, a sua reticulação completa é mais demorada.

As propriedades ópticas dos esmaltes – Cor, Brilho e Opacidade – são apresentadas de seguida.

As formulações em estudo correspondem a esmaltes brancos e brilhantes, tal como o esmalte padrão – A.

O gráfico da Figura 53 apresenta os parâmetros de cor – L*, a* e b* – lidos com o espectrofotômetro.

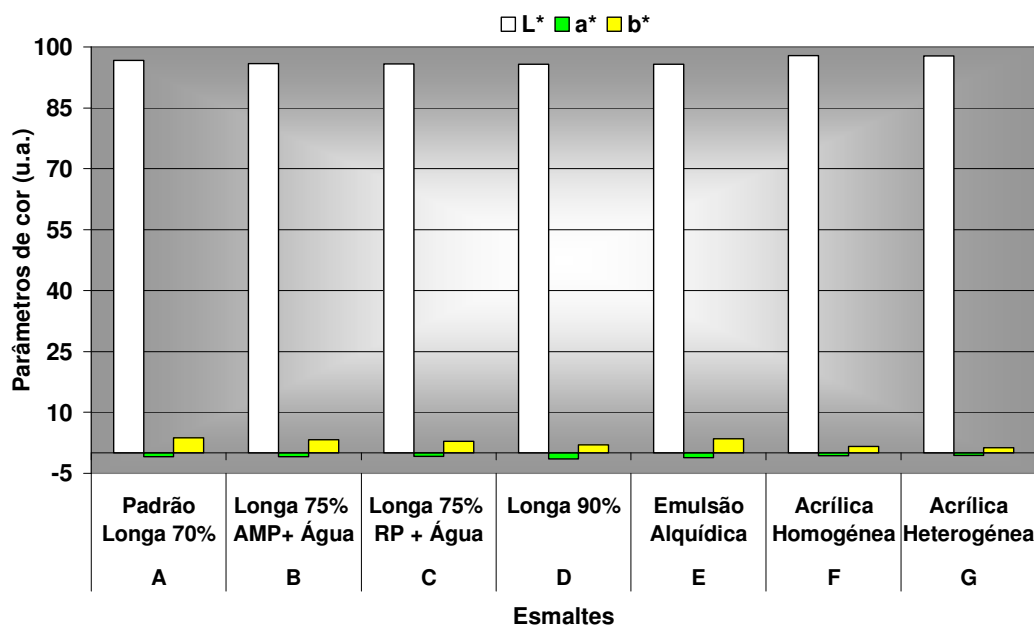


Figura 53 – Parâmetros de cor do sistema CIELAB dos diferentes esmaltes.

Da análise dos resultados verifica-se que os esmaltes acrílicos – F e G – apresentam valores de L* ligeiramente superiores e valores de a* e b* muito próximos de zero, isto significa que visualmente são “mais brancos” do que os esmaltes alquídic. Os restantes esmaltes apresentam valores de b* superiores, ou seja, em comparação com os esmaltes acrílicos, apresentam uma tonalidade mais amarelada. Esta tonalidade pode estar relacionada com o processo de secagem oxidativa dos esmaltes alquídic.

O gráfico da Figura 54 apresenta as medições de brilho dos vários esmaltes efectuadas com geometrias de 20° e 60°. Usaram-se estas geometrias uma vez que o objectivo era formular esmaltes brilhantes (ver ponto 9.2.4).

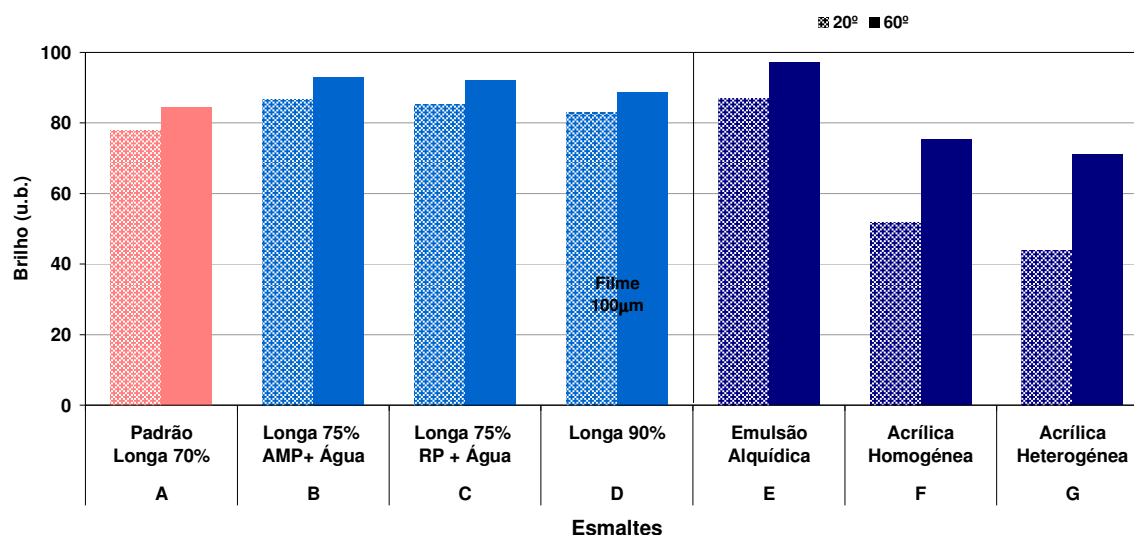


Figura 54 – Resultados da medição do brilho dos diferentes esmaltes.

De um modo geral os esmaltes formulados com ligantes alquídicos – A, B, C, D e E – apresentam valores de brilho superiores aos esmaltes formulados com ligantes acrílicos, tal como seria de esperar, pois uma das desvantagens dos polímeros acrílicos é a impossibilidade de formulação de esmaltes de alto brilho. O brilho está relacionado com a morfologia do filme. No caso dos ligantes acrílicos, estes dão origem a filmes rugosos.[22] Esta poderá ser uma explicação para os valores de brilho inferiores.

Seria de esperar que o esmalte D apresentasse valores de brilho superiores, uma vez que é formulado com uma resina de altos sólidos, no entanto há que ter em conta que a espessura húmida do filme aplicado, neste caso é apenas de 100 µm, enquanto que os restantes foram aplicados com 300 µm. Foi necessário reduzir a espessura do filme porque, como já foi referido anteriormente, o esmalte apresenta problemas de secagem e quando é aplicado com elevada espessura forma enrugamentos à superfície que afectam as leituras de brilho.

A Figura 55 apresenta o gráfico com os valores da razão de contraste dos esmaltes.

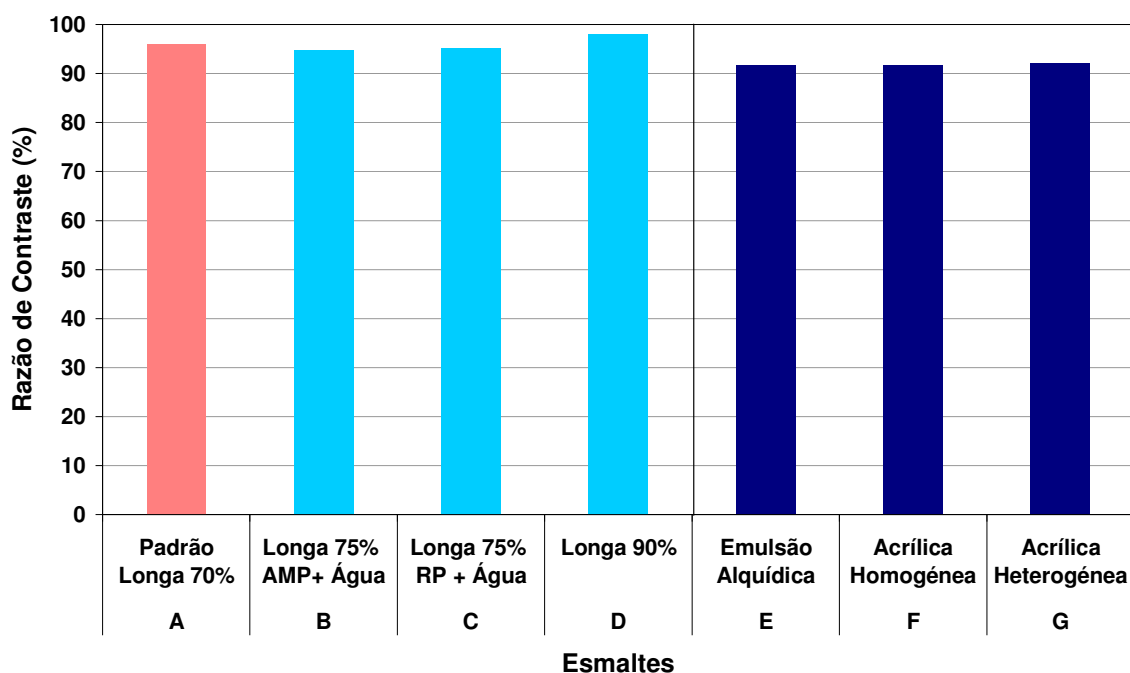


Figura 55 – Razão de contraste dos diferentes esmaltes.

Como já foi referido no ponto 9.2.5, a razão de contraste permite avaliar a opacidade de um revestimento. Os esmaltes apresentam todos valores superiores a 90%, logo todos têm excelente opacidade. O esmalte D apresenta o valor mais elevado, o que está de acordo com o esperado, pois este esmalte apresenta maior percentagem de dióxido de titânio relativamente às restantes formulações.

Depois de estudadas as propriedades ópticas e de aplicabilidade iniciou-se o estudo de sensibilidade à água para verificar o comportamento dos esmaltes quando submetidos a ambientes húmidos e de chuva, e a resistência ao empilhamento para verificar se podem ser usados na pintura de caixilharia de janelas e portas ou de quaisquer duas superfícies que fiquem em contacto.

Na Figura 56 apresenta-se a evolução da absorção de água cíclica durante 7 dias.

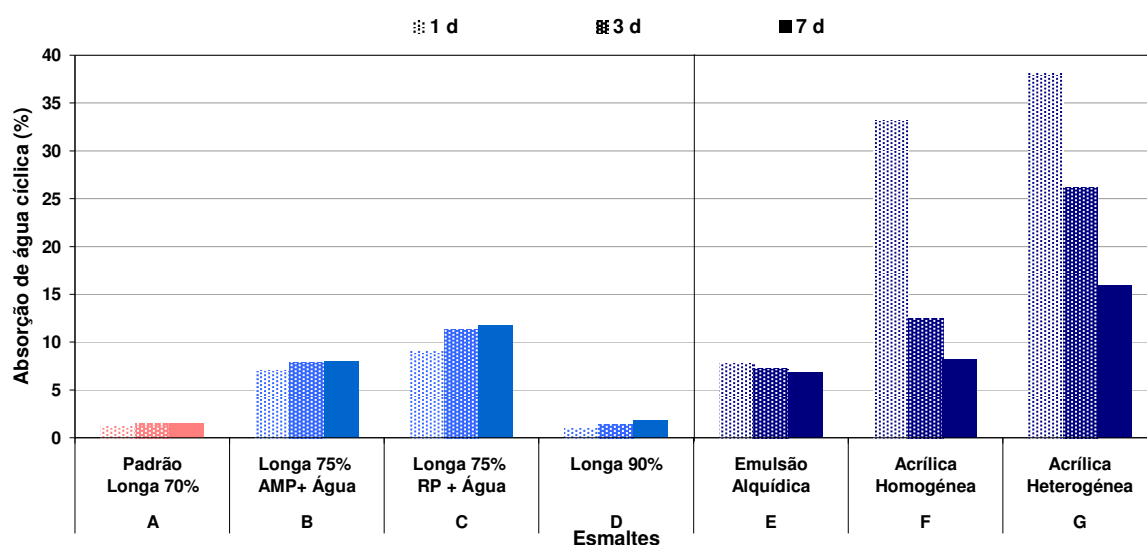


Figura 56 – Evolução da absorção de água cíclica com o tempo para os diferentes esmaltes em estudo.

Neste caso é necessário separar os esmaltes cuja formulação não contém água – esmaltes A e D – dos restantes, para fazer a análise correcta. Nos esmaltes A e D, a percentagem de água absorvida é muito baixa, pois são sistemas orgânicos hidrofóbicos. Os restantes esmaltes contêm tensioactivos ou estabilizadores nas suas formulações, o que os tornam mais hidrofílicos, ou seja, mais compatíveis com a água.

Os esmaltes formulados com dispersões acrílicas aquosas – F e G – são os que apresentam maior absorção de água, ambos apresentam valores superiores a 30%, após 1 dia de imersão em água. Neste caso, além do tipo de tensioactivos usados na polimerização, os próprios polímeros constituintes das dispersões podem ter influência na absorção de água, como p.e. o poli(ácido acrílico) que é totalmente solúvel em água.

Comparando os esmaltes B e C, verifica-se que neste caso a resina de polissacarídeo (RP) conduz a valores de absorção de água mais elevados do que o AMP90.

A Figura 57 apresenta os valores de empilhamento dos diferentes esmaltes. As barras apresentam cores diferentes, consoante o tempo que foi necessário deixar as superfícies de revestimento em contacto para que colassem. Os esmaltes representados com colunas azuis foram

submetidos a 1h de contacto e os esmaltes representados com colunas verdes foram submetidos a 2h, pois após 1h as superfícies revestidas ainda não estavam coladas.

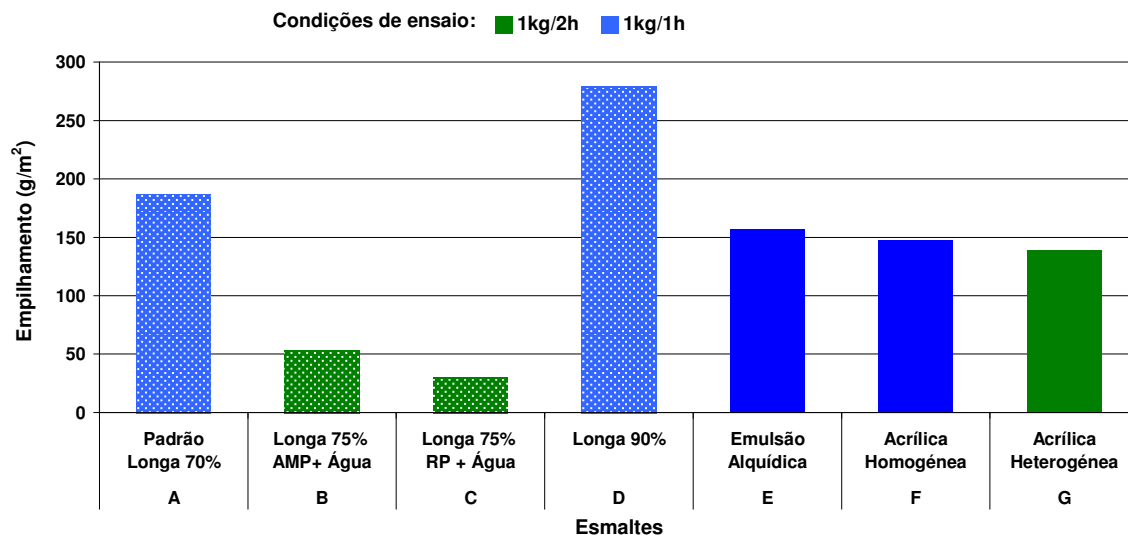


Figura 57 – Valores de empilhamento dos diferentes esmaltes em estudo.

Da análise do gráfico da Figura 57 podemos constatar que os esmaltes com melhor resistência ao empilhamento são o C, o B e o G, respectivamente, pois foram estes que necessitaram de uma massa inferior para separar as áreas em contacto dos seus filmes e além disso necessitaram 2h de empilhamento, pois após uma 1h os filmes ainda não estavam colados. Os esmaltes B e C apresentam uma melhoria significativamente relativamente ao padrão, pelo que podemos concluir que a introdução de água com AMP90 e RP no sistema melhora esta propriedade.

Em relação ao esmalte G, este foi formulado com uma dispersão acrílica com morfologia heterogénea do tipo núcleo-coroa, ou seja, esta apresenta um núcleo constituído por um polímero mais duro (com Tg mais alta) e uma coroa constituída por um polímero mais macio (com Tg mais baixa). A dispersão em causa quando filmifica apresenta uma estrutura heterógena, constituída por uma matriz que corresponde ao polímero macio e zonas mais duras formadas pelo polímero com Tg mais alta (Figura58).



Figura 58 – Representação esquemática da estrutura do filme formado pela dispersão acrílica heterogénea do tipo núcleo – coroa.

As zonas mais duras do filme impedem que as superfícies de esmalte colocadas em contacto colem o que poderá explicar a grande discrepância de valores de empilhamento dos esmaltes G e F. A diferença entre as TMFF da dispersão acrílica homogénea (11 – 15°C) e da dispersão acrílica heterogénea (2 – 6 °C) estão em concordância com os resultados de empilhamento, demonstrando que a dispersão acrílica homogénea é constituída por um polímero macio.

O esmalte que apresentou o pior resultado é o D, como já seria de esperar, devido à sua dificuldade de secagem.

Por último estudou-se o envelhecimento dos esmaltes no escuro à temperatura ambiente e na câmara de QUV, para avaliar a sua resistência em condições extremas.

O gráfico da Figura 59 apresenta a evolução do amarelecimento dos esmaltes durante 90 dias, quando colocados no escuro. É de notar que o ensaio de envelhecimento no escuro à temperatura ambiente realiza-se durante 360 dias, no entanto os resultados obtidos após 90 dias já nos permitem tirar conclusões.

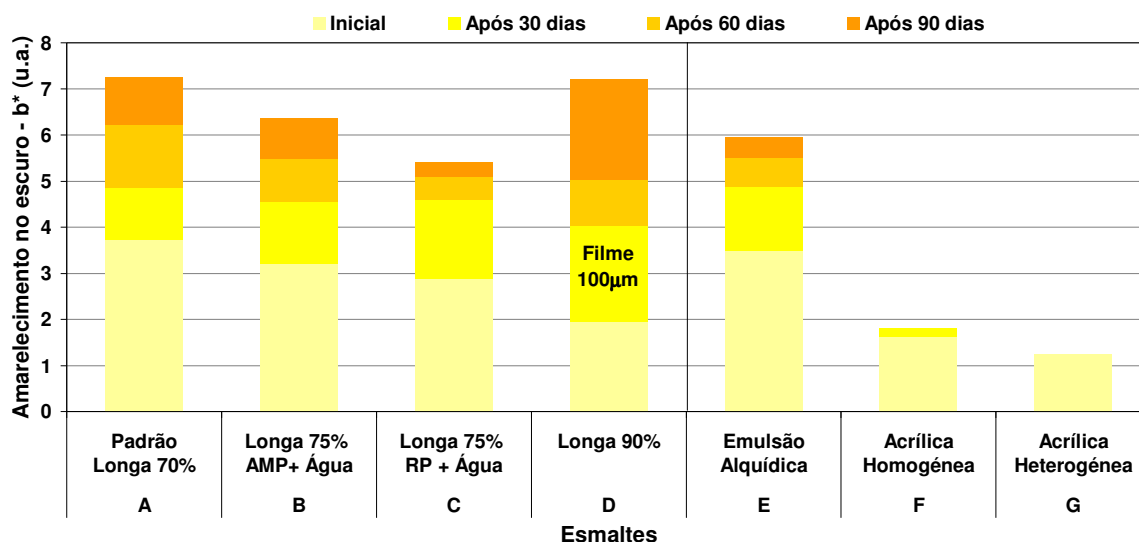


Figura 59 – Evolução do parâmetro de cor b^* com o tempo durante o ensaio de envelhecimento no escuro à temperatura ambiente.

Neste ensaio distingue-se perfeitamente o comportamento dos esmaltes à base de ligantes acrílicos dos esmaltes à base de ligantes alquídicos. No caso dos primeiros, estes não amarelecem, enquanto que os segundos apresentam um amarelecimento acentuado com o tempo.

O esmalte D apresenta valores de amarelecimento semelhantes ao esmalte padrão, no entanto é preciso ter em conta que a espessura dos filmes preparados no caso do esmalte D foi apenas de 100 μm de espessura húmida enquanto que os restantes filmes foram todos preparados com uma espessura húmida de 300 μm , logo seria de esperar que o esmalte D apresentasse um amarelecimento superior.

Segundo Gorkum *et al*, o amarelecimento dos revestimentos alquídicos no escuro é causado por uma sobre-oxidação.[4] Segundo Kumarathan *et al*, os revestimentos alquídicos também amarelecem no exterior, no entanto os compostos amarelos formados durante a auto-oxidação são lixiviados pela radiação solar. [34, 35] No entanto o mecanismo de auto-oxidação ainda está sob investigação e não se sabe quais são os compostos responsáveis pelo amarelecimento das resinas alquídicas.

Além do amarelecimento também se estuda a diminuição de brilho durante o ensaio de envelhecimento no escuro.

O gráfico da Figura 60 apresenta a evolução do brilho, medido com a geometria de 20°, durante 90 dias.

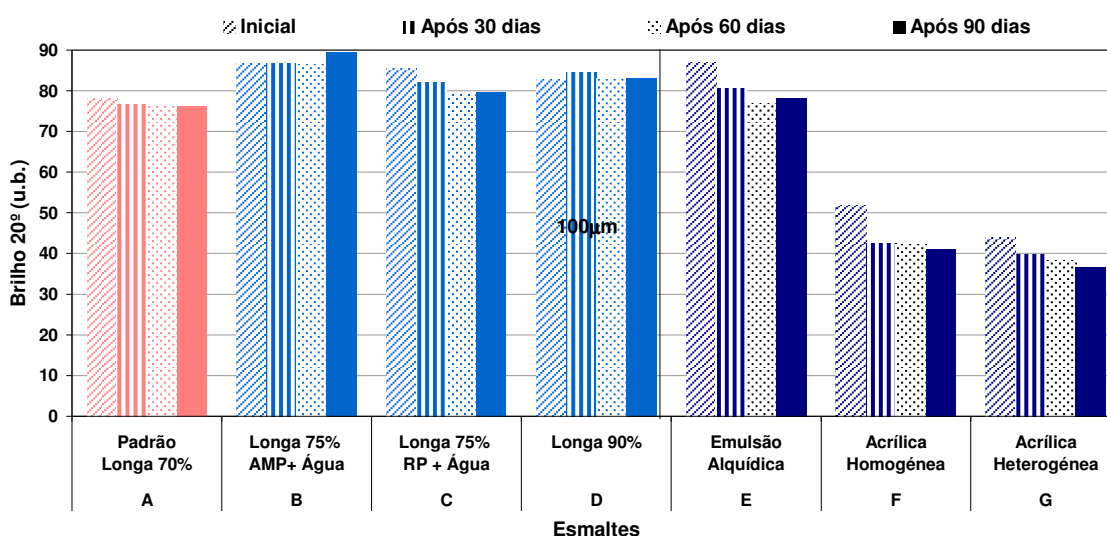


Figura 60 – Evolução do brilho ($\angle 20^\circ$) em função do tempo durante o ensaio de envelhecimento no escuro à temperatura ambiente.

Nota-se que a redução de brilho é mais acentuada nos esmaltes aquosos – E, F e G. Uma possível explicação para esta redução poderá ser a migração dos tensoactivos para a interface filme-ar com a alteração da superfície. Este fenómeno não ocorre apenas no escuro, mas também

na presença de luz. Se observarmos os resultados dos ensaios na câmara QUV, verificamos que há uma redução drástica no brilho dos esmaltes E, F e G.

Seria de esperar valores de brilho superiores no caso do Esmalte D, essa diferença deve-se à inferior espessura dos filmes, tal como já foi referido anteriormente.

Durante o ensaio de envelhecimento em QUV, as amostras de esmalte são submetidas a condições muito adversas de radiação UV, humidade e temperatura, durante 672 horas.

O gráfico da Figura 61 apresenta os valores do parâmetro b^* (que mede o amarelecimento) antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado na câmara QUV.

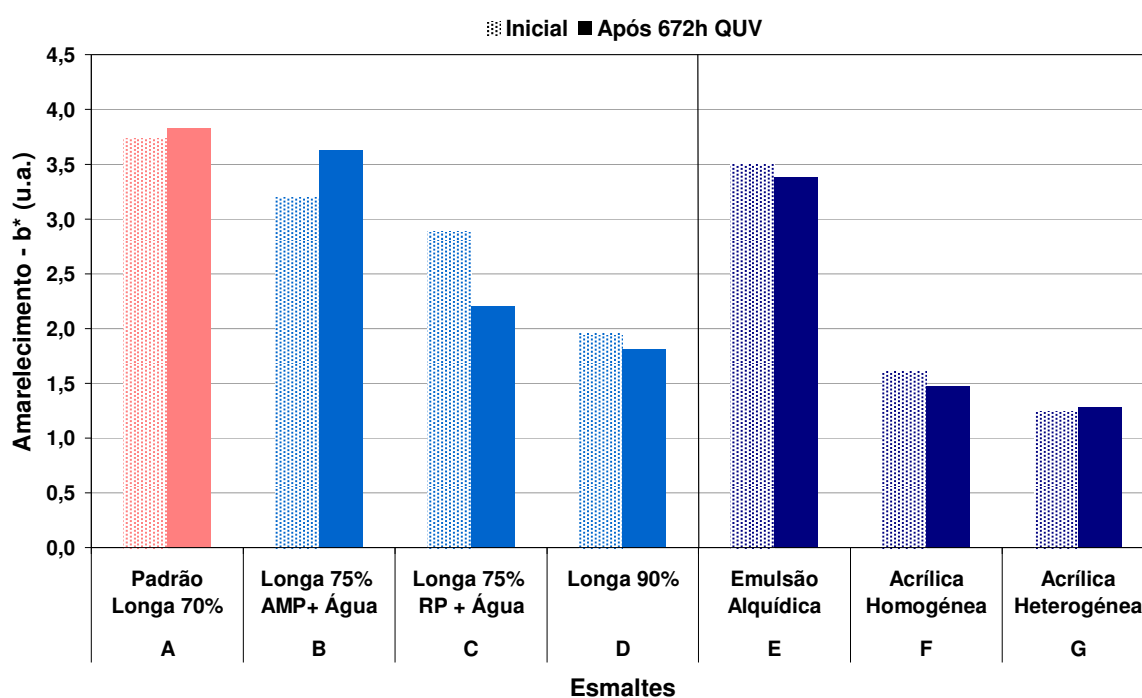


Figura 61 – Comparação do parâmetro de cor b^* antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado em QUV.

Analisando os resultados de amarelecimento, constata-se que apenas os esmaltes A e B apresentam valores de b^* superiores ao inicial, o que significa que os compostos “amarelos” que se formam na auto-oxidação das resinas alquídic não foram totalmente eliminados pela acção da radiação UV. Seria de esperar que todos os esmaltes alquídic apresentassem menor amarelecimento no final do teste de QUV, no entanto se compararmos estes valores com os do gráfico da Figura 59 (envelhecimento no escuro), verificamos que os esmaltes A e B amarelecem muito menos na presença de radiação UV.

Em relação aos esmaltes acrílicos – F e G – o seu valor de b^* não varia significativamente pois os ligantes acrílicos secam por coalescência.

Neste ensaio além do amarelecimento também se estuda a retenção de brilho. O gráfico da Figura 62 apresenta a comparação do brilho antes e após o ensaio na câmara de QUV.

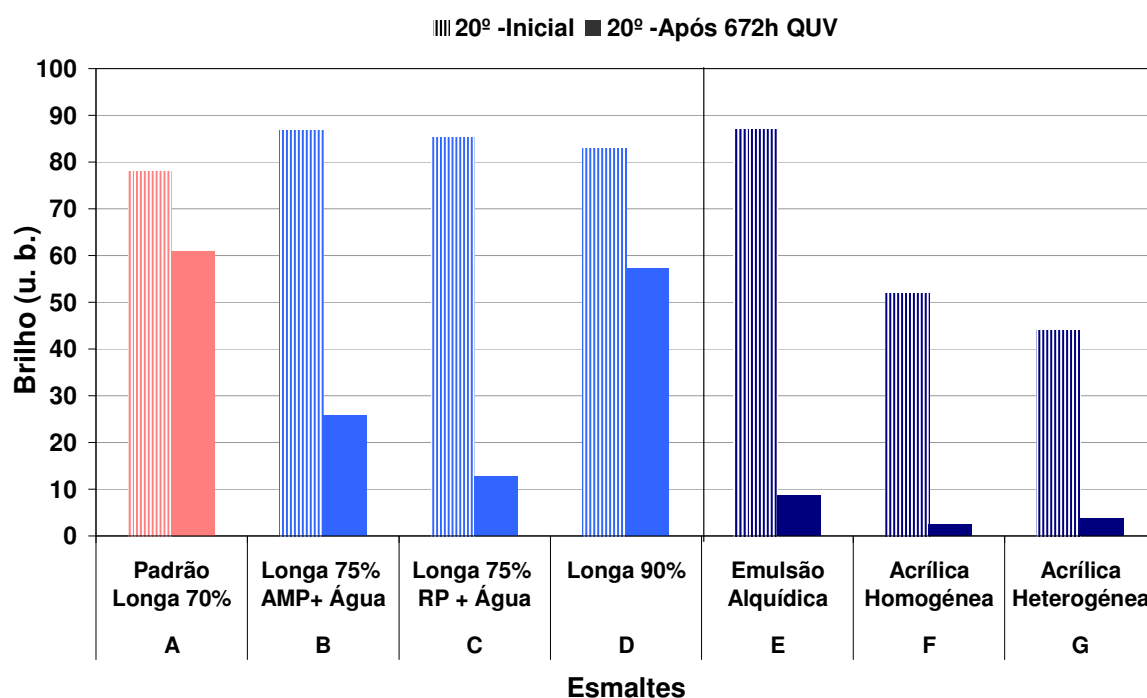


Figura 62 – Comparação do brilho antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado em QUV.

O brilho dos esmaltes após o ensaio de QUV diminuiu de uma forma geral. Os esmaltes alquídicos, em particular o A e o D são os que apresentam melhor retenção de brilho. Os esmaltes aquosos ou esmaltes alquídicos com incorporação de água foram mais afectados e este facto está relacionado com os resultados do ensaio de sensibilidade à água, pois foram exactamente esses os esmaltes que apresentaram maior absorção de água.

No entanto é preciso ter em consideração que no ensaio de QUV os esmaltes são expostos a condições muito severas e que para além da perda brilho, nenhum deles apresentou fissuração do filme ou empolamentos, gizamento ou bolhas de ar (Tabela 12 do Apêndice C), ou seja todos apresentaram grande resistência à intempérie.

CAPITULO IV – CONCLUSÕES

Após a análise detalhada dos resultados experimentais podemos concluir que os objectivos propostos neste trabalho foram atingidos, uma vez que foi possível formular esmaltes decorativos que cumprem os limites de COVs de 2010 impostos no Decreto-Lei 181/2006 com melhoria das suas propriedades relativamente ao esmalte usado como padrão.

As alternativas propostas dividem-se em dois grupos: base solvente e base aquosa.

Dentro da base solvente, o esmalte que apresenta melhores características ao nível global é o esmalte C. Este foi formulado com uma resina alquídica longa a 75% de sólidos, com adição de um solvente não COV – água, estabilizado por uma resina de polissacarídeo. Comparando com o Esmalte A, tomado como padrão, o esmalte C apresenta propriedades de secagem e dureza semelhantes, propriedades ópticas – brilho e cor – superiores, excelente resistência ao empilhamento e menor amarelecimento nos ensaios de envelhecimento no escuro e na câmara de QUV. As propriedades que foram afectadas e que apresentam resultados piores relativamente ao padrão são a sensibilidade à água e a redução do brilho nos ensaios de envelhecimento artificial acelerado em QUV, sem no entanto apresentar valores impeditivos do seu uso no exterior.

Em relação à base aquosa, foram encontradas duas opções: o esmalte E ou o esmalte G. O Esmalte E foi formulado com uma emulsão alquídica aquosa e o esmalte G com uma dispersão acrílica de morfologia heterogénea do tipo núcleo – coroa.

Sendo estes dois esmaltes formulados com ligantes distintos, logo apresentam propriedades distintas. O esmalte alquídico é mais semelhante ao padrão em termos ópticos – brilho elevado e parâmetros de cor equivalentes. Neste aspecto, o esmalte acrílico está em desvantagem, pois apresenta brilho bastante inferior (43.9 u.a $\angle 20^\circ$), no entanto, visualmente, é “mais branco” e não apresenta os problemas de amarelecimento no escuro dos esmaltes alquídicos.

No que diz respeito aos tempos de secagem, à evolução de dureza pendular e à resistência ao empilhamento, o esmalte acrílico apresenta um desempenho muito superior, quer ao esmalte alquídico (E), quer ao padrão.

Um ponto prejudicial para o esmalte acrílico é a sensibilidade à água, pois de todos os esmaltes estudados neste trabalho, este foi o que apresentou valores de absorção de água superiores.

Resumido, se pretendermos uma solução mais parecida em termos ópticos com o esmalte padrão, deve-se optar por um esmalte alquídico e neste caso o esmalte E – alquídico aquoso – é mais ecológico do que o esmalte C, pois apresenta menor teor de COVs. Se o brilho não for um factor determinante na selecção e actualmente a tendência decorativa está mais virada para os esmaltes semi-brilhantes ou mesmo mates, o esmalte acrílico G é uma opção a considerar pois apresenta vantagens ao nível de secagem, dureza, resistência ao empilhamento e resistência ao amarelecimento.

Outros ligantes a estudar futuramente e que poderão vir a ser a solução para o brilho reduzido das dispersões acrílicas, são as dispersões híbridas, onde se combinam, por exemplo, as propriedades de ligantes acrílicos com as de ligantes alquídicos ou emulsões alquídicas modificadas com poliuretano, que combinam elevado brilho com elevada dureza.

REFERÊNCIAS

1. CEPE Technical Committee Decorative Paints, *Guia para a Redução de COVs nas Tintas Decorativas*. 2001.
Disponível em URL:
http://www.cepe.org/doc/easnet.dll/GetDoc?APPL=2&DAT_IM=00E8D2&TYPE=PDF.
2. HELLER, A., *Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of thin Organic Films*. Accounts of Chemical Research, 1995. **28**(12): p. 503-508.
3. TURNER, G.P.A., *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology*. 3ª ed. 1990, Berkshire: Chapman and Hall.
4. GORKUM, R.v., *Manganese Complexes as Drying Catalysts for Alkyd Paints*. 2005: Leiden University, Faculty of Mathematics & Natural Sciences, Dept. of Chemistry.
5. WICKS, Z.W., et al., *Organic Coatings - Science and Technology*. 3ª ed. 2007, Nova Iorque: John Wiley & Sons.
6. BOXALL, J. and J.A. FRAUNHOFER, *Paint Formulation - Principles and Practice*. 1ª ed. 1980, Londres: George Godwin Limited.
7. OLDRING, P. and G. HAYWARD, *Resins for Surface Coatings*. 2ª ed. Vol. 1. 1987, London.
8. NCBI, PubChem Compound. 2008.[citado em 3 de Novembro 2008 - 14:01]
Disponível em URL:
http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?sid=11528316&loc=ec_rcs
9. RESQUIMICA. 2008
10. BOUWMAN, E. and R.v. GORKUM, *A study of new manganese complexes as potencial driers for alkyd paints*. Journal of Coatings Technology and Research, 2007. **4**(4): p. 491-503.
Disponível em URL:
<http://www.springerlink.com/content/48r26251377k628l/?p=2e4dc58c0f98491db9c87cde712f4568&pi=12>.
11. BIELEMAN, J., *Cobalt-carboxylate driers for paints*. The Cobalt News, 2004. **04/1**: p. 7-9
Disponível em URL:
http://www.thecd.com/cdi/images/news_pdf/cobalt_news_jan2004.pdf.
12. HOLMBERG, K., *High solids alkyd resins*. 1987, Nova Iorque: Marcel Dekker.
13. MORGANS, W.M., *Outlines of Paint Technoogy*. 3ª ed. 1990, Londres: Eduard Arnold.

14. PAINTER, P.C. and M.M. COLEMAN, *Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text*. 2ª ed. 1997, Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc.
15. ODIAN, G., *Principles of polymerization*. 3ª ed. 1991, Nova Iorque: John Wiley & Son.
16. *Emulsion Polimerization*, Wikipedia. [citado em 05 de Março de 2008 - 15:07].
Disponível em URL:
http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Emulsion_Polymerization_Cartoon.svg.
17. SCHWARTZ, M. and R. BAUMSTARK, *Waterbased Acrylates for Decorative Coatings*. 2001, Hannover: Vincentz Verlag.
18. LOVELL, P.A. and M.S. EL-AASSER, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. 1997, Nova Iorque: John Wiley
19. HELLGREN, A.-C., P. WEISSENBORN, and K. HOLMBERG, *Surfactants in water-borne paints*. *Progress in Organic Coatings*, 1998(35 (1999)): p. 79-87.
20. FERNANDEZ, A.M. and L. JEBBANEMA. *The Effect of Surfactant Selection on Emulsion Polymer Properties*. 2007; [citado em 11 de Março de 2008 - 21:45] Disponível em URL:
<http://www.specialchem4coatings.com/resources/articles/printarticle.aspx?id=8072>.
21. OVERBEEK, A., et al., *New generation decorative paint technology*. *Progress in Organic Coatings*, 2003(48): p. 125-139.
22. APITZ, G., R. AUTRATA, and M. DIMMERS, *Shiny Acrylics*. *European Coatings Journal*, 2006. **11**: p. 2-6.
23. GEURTS, J., J. BOUMAN, and A. OVERBEEK, *New Waterborn Acrylic Binders for Zero VOC Paints*. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2008. **5**(1): p. 57-63.
24. BAUMSTARK, R., et al., *Acrylic Emulsion Polymers for Future Paints*. BASF, 2000.
25. WANG, C. and F.N. JONES, *Stability and Filme Properties of Tung Oil Modified Soybean Alkyd Emulsion*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. **78**: p. 1698-1706.
26. MAKAREWICZ, E., *Studies on the stability of aqueous emulsions containing linseed oil and alkyd resin modified by linseed oil*. *Progress in Organic Coatings*, 1996. **28**: p. 125-132.
27. SKOOG, D.A., F.J. HOLLER, and T.A. NIEMAN, *Principles of Instrumental Analysis*. 5th ed. 1998, Filadélfia: Saunders College Publishing.

28. BYK-Chemie, *Additives for Emulsions and Dispersions in Flexible Foam Formulations*. Polyurethanes 2007 Technical Conference, 2007. [citado em 14 de Outubro de 2008 - 22:10]. Disponível em URL: <http://www.byk.com/index.php?page=3140>.
29. BYK-Gardner, *BYK-Gardner Instruments Catalog 2007-2008*. 2007, Gereststried.
30. SPECIALCHEM4COATINGS; *CIELAB coordinate system*. [citado em 8 de Setembro de 2008 - 20:38]. Disponível em URL: <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=cielab>.
31. NEWSPAPERS & TECHNOLOGY; *CIELAB color space*. [citado em 8 de Setembro de 2008 - 22:50]. Disponível em URL: http://www.newsandtech.com/issues/2002/02-02/ifra/02-02_greybalance.htm.
32. DIXIE STATE COLLEGE OF UTAH; *Horizontal cross-section of the CIELAB model*. [citado em 8 de Setembro de 2008 - 21:45]. Disponível em URL: <http://cit.dixie.edu/vt/reading/gamuts.asp>.
33. Q-LAB, *QUV Weathering Testers*. [citado em 14 de Outubro de 2008 - 15:26]. Disponível em URL: http://www.q-lab.com/EN_WebLit/QUV-LU-0805_3_EN_web.pdf.
34. KUMARATHASAN, R., et al., *Glycerol, Glucose and 2-Acetoacetoxyethyl Methacrylate: effect on Methyl Linolenate Oxidation and Yellowing*. Journal of the American Oil Chemist's Society, 1992. **69**(4): p. 338-340.
35. KUMARATHASAN, R., et al., *Effect of Thionisole and Trimethylene Sulfide on the Oxidation and Yellowing of Methyl Linolenate*. Journal of the American Oil Chemist's Society, 1992. **69**(12): p. 1260-1262.
36. BIC; *Brookhaven 90Plus - Nanoparticle Size Analyzer*. [citado em 16 de Outubro de 2008 - 20:55]. Disponível em URL: http://www.bic.com/PDFs/90_Plus_brochure.pdf.
37. SILAEX; *Defeitos em Películas de Tintas*. [citado em 15 de Outubro de 2008 - 23:46] . Disponível em URL: http://www.silaex.com.br/defeitos_em_pel%C3%ADculas_de_tintas.htm.
38. SPECIALCHEM4COATINGS; *Surface Defects*. [citado em 16 de Outubro de 2008 - 22:25] Disponível em URL: http://www.specialchem4coatings.com/tc/surface_modification/index.aspx?id=bad_wetting.
39. ABOUT.COM; *Top 10 Most Common House Paint Problems and How to Fix Them*. [citado em 16 de Outubro de 2008 - 23:55]. Disponível em URL: http://homerepair.about.com/od/exteriorhomerepair/ss/paint_failures_4.htm.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES EM ESTUDO – MÉTODOS DE ANÁLISE

Neste apêndice são descritos os métodos de análise utilizados para caracterizar os ligantes usados nas formulações dos esmaltes decorativos.

MASSA VOLÚMICA

Para a determinação da massa volúmica do ligante, estabiliza-se a temperatura de um picnómetro de aço inoxidável e da amostra a testar a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Coloca-se o picnómetro vazio na balança (resolução de 10 mg), determina-se a tara do mesmo. Enche-se o picnómetro com a amostra e pesa-se novamente. A massa volúmica da amostra determina-se dividindo a massa de amostra pelo volume do picnómetro e é expressa em g/ml.



Figura 63 – Método de determinação da massa volúmica com picnómetro. [9]

VISCOSIDADE BROOKFIELD

O viscosímetro de Brookfield tem um motor que faz rodar um disco imerso num fluido, para uma determinada gama de rotações por minuto.

A resistência exercida pelo fluído na haste do viscosímetro provoca um torque que é indicado no medidor do aparelho. A viscosidade aparente de Brookfield é obtida multiplicando o valor obtido na leitura por um factor que depende da frequência rotacional e das características da haste.

Este método é adequado para a determinação da viscosidade dinâmica de líquidos e é aplicável até 60×10^6 cPa.s.

O aparelho usado é um viscosímetro de Brookfield digital, modelo RVT.



Figura 64 –Viscosímetro de Brookfield. [9]

RESÍDUO SÓLIDO

Ver ponto 9.1.2

ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é a quantidade de hidróxido de potássio, expressa em *mg*, necessária para neutralizar *1 g* de substância a analisar.

Ao fazer reagir um ácido com uma base obtém-se um sal e água. A quantidade de hidróxido de potássio gasta quantifica o ácido presente na solução:

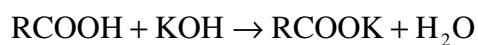


Figura 65 – Titulação para determinação do Índice de Acidez. [9]

ÍNDICE DE COR GARDNER

O índice de cor de uma solução é indicativo do valor da concentração de uma solução padrão de um dado composto com uma cor igual.

O índice de cor Gardner é feito por comparação com soluções de cloroplatinato de potássio de 1 até 8 e cloreto férrico, cloreto de cobalto e ácido hidrolórico, de 9 a 18.



Figura 66 – Colorímetro DrLange, modelo LICO 100. [9]

PONTO DE INFLAMAÇÃO

O ponto de inflamação é a temperatura mínima, à pressão atmosférica de 1013 mbar, à qual os vapores emitidos pela amostra de ensaio, colocada num vaso fechado, dão origem a uma mistura ar - vapor capaz de se inflamar por acção de uma fonte de ignição externa.

O equipamento usado é o Elcometer 7000/1 Setaflash “Series 7”.



Figura 67 – Elcometer 7000/1 Setaflash “Series 7”. [9]

TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA

A determinação do tamanho médio de partícula de uma dispersão polimérica faz-se por DLS – Dispersão Dinâmica da Luz.

Um feixe de luz atravessa a amostra da dispersão. Neste caso, as partículas de polímero dispersam a luz em todos os sentidos. Quando as partículas são muito pequenas comparadas com o comprimento de onda da luz, a intensidade da luz dispersa é uniforme em todas as direcções – dispersão de Rayleigh; quando as partículas são maiores (com diâmetros acima dos 250 nm) a intensidade da luz depende do ângulo – dispersão de Mie.

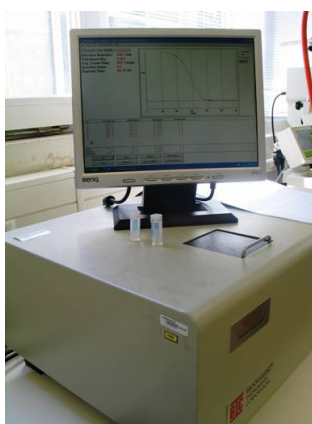


Figura 68 – 90Plus – Particle Size Analyzer, da BIC.[9]

Preparam-se amostras com concentração entre 0,0001% (v/v) e 1% (v/v) efectuam-se as leituras no aparelho. As amostras dispersam a luz laser. A intensidade de luz dispersada apresenta flutuações, devido ao movimento aleatório destas partículas – movimento Browniano. Essas flutuações são processadas por um autocorrelator digital que determina o coeficiente de difusão da partícula. [36]

O tamanho equivalente da partícula esférica é calculado através da equação Stokes-Einstein:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (18)$$

Onde R_H é o raio hidrodinâmico, k_B é a constante de Boltzmann, D é o coeficiente de difusão, T é a temperatura e η a viscosidade.

TEMPERATURA MÍNIMA DE FORMAÇÃO DE FILME

A formação de um filme de uma dispersão aquosa de um polímero é fortemente dependente da temperatura de secagem, sendo o ponto branco a temperatura acima da qual uma dispersão de um polímero seca para formar um filme contínuo de opacidade variável. Muitas vezes este filme contém ainda pequenas fissuras que apenas desaparecem a uma temperatura de secagem mais elevada.

A temperatura mínima de formação de filme é a temperatura acima da qual a dispersão de um polímero ou de uma tinta, produz um filme isento de fissuras, sob condições específicas.

O aparelho para determinação da temperatura mínima de filmificação é o Rhopoint Bar 60.



Figura 69 – Rhopoint Bar 60. [9]

MONÓMERO LIVRE RESIDUAL

A determinação do teor de monómero livre residual em dispersões acrílicas é efectuada através da técnica de cromatografia em fase gasosa de “*head-space*”.

O aparelho utilizado é o Cromatógrafo gasoso HP 5890 serie II com detector de ionização de chama (“FID – Flame Ionization Detector”). A fase estacionária é sílica (coluna capilar) e a fase móvel é hélio. A amostra é estabilizada a 80°C e a injeção automática do vapor da mesma é efectuado pelo “*head-space*”.



Figura 70 – Amostra em posicionamento para início de termostatização e injeção no “head-space” do cromatógrafo. [9]

APÊNDICE B – PROPRIEDADES DOS LIGANTES EM ESTUDO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste apêndice encontram-se os resultados experimentais relativos às propriedades das resinas alquídicas (Tabela 8), da emulsão alquídica (Tabela 9) e das dispersões acrílicas homogênea e heterogênea (Tabela 10).

Tabela 8 – Propriedades das resinas alquídicas.

Propriedade	Resinas Alquídicas (Base Solvente)		
	Longa a 70%	Longa a 75%	Longa a 90%
Comprimento em óleo (%) (<i>Téorico</i>)	65	65	69
Anidrido Ftálico (%) (<i>Téorico</i>)	26	23	20
Resíduo Sólido (%) (<i>ISO 3251</i>)	70 ± 1	75 ± 1	90 ± 1
Viscosidade Brookfield (mPa.s) (<i>ISO 2555:1989</i>)	4445 – 6085	2620 – 4490	3000 – 4000
Índice de Acidez (mgKOHg ⁻¹ RS) (<i>ISO 3682-83</i>)	≤12	≤10	≤9
Índice de Cor Gardner (mgI.100 ml) (<i>DIN 6162 : 1981; ISO 6271 : 2004; ISO 4630 : 2004</i>)	≤10	≤10	≤4
Massa Volúmica (g/ml) (<i>NP ISO 2811-1:1999</i>)	0,96	0,97	1,00
Ponto de Inflamação (°C) (<i>ISO 3679: 2004</i>)	32	45	41
Teor em COV (%) (<i>Teórico</i>)	31	26	11

Tabela 9 – Propriedades da emulsão alquídica aquosa.

Propriedade	Emulsão Alquídica
Resíduo Sólido (%) (ISO 3251)	55 ± 1
Viscosidade Brookfield (mPa.s) (ISO 2555:1989)	600 – 1200
pH (ISO 976:1996)	5,0 - 8,0
Massa Volúmica (g/ml) (NP ISO 2811-1:1999)	1,06
Tamanho Médio de Partícula (µm) (MR033 ⁹)	0,25
Teor em COV (%) (Teórico)	1,4

Tabela 10 – Propriedades das dispersões acrílicas homogénea e heterogénea (núcleo-coroa).

Propriedade	Dispersões Acrílicas	
	Homogénea	Heterogénea (Núcleo-Coróa)
Resíduo Sólido (%) (ISO 3251)	46 ± 1	46 ± 1
Viscosidade Brookfield (mPa.s) (ISO 2555:1989)	30 – 230	80 – 280
pH (ISO 976:1996)	8,0 - 9,0	8,0 - 9,0
Massa Volúmica (g/ml) (NP ISO 2811-1:1999)	1,04	1,06
Tamanho Médio de Partícula (µm) (MR033 ¹⁰)	0,12	0,10
Temperatura Mínima de Formação de Filme (°C) (ISO 2115: 1996)	11 – 15	2 – 6
Monómero Livre Residual (%) (MR044 ¹¹)	máx. 0,15	máx. 0,15
Teor em COV (%) (Teórico)	0,2	0,2

⁹ MR033 – Método Resiquímica. Equipamento usado: BI 90Plus – Particle Sizer Analyzer

¹⁰ MR033 – Método Resiquímica. Equipamento usado: BI 90Plus – Particle Sizer Analyzer

¹¹ MR044 – Método Resiquímica. Equipamento usado: Cromatógrafo gasoso HP 5890 serie II com detector de ionização de chama (“FID – Flame Ionization Detector”).

APÊNDICE C – PROPRIEDADES DOS ESMALTES EM ESTUDO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados das propriedades do produto na lata são apresentados na Tabela 11. Nesta tabela encontram-se os resultados das propriedades iniciais, ou seja, logo após a fase de acabamento do esmalte. No caso das formulações A, B, C e D – base solvente – é ainda apresentado a percentagem de diluente usada para possibilitar a aplicação à trincha em placas de madeira.

Tabela 11 – Propriedades iniciais dos esmaltes, na lata.

Propriedades iniciais	BASE SOLVENTE				BASE AQUOSA		
	Esmalte A	Esmalte B	Esmalte C	Esmalte D	Esmalte E	Esmalte F	Esmalte G
	Padrão	75% + AMP+ Água	75% + RP + Água	90%	Emulsão Alquíd.	Acrílica Homog.	Acrílica Hetero.
Visc. Stormer a 23°C (UK)	80,0	80,0	80,0	80,0	82,8	87,2	90,2
Visc. ICI Cone&Placa a 25°C (P)	3,6	5,5	4,9	6,6	2,1	1,7	1,8
Resíduo sólido (%)	64,9	58,8	57,7	82,0	53,5	53,5	51,6
pH	---	---	---	---	7,3	8,4	7,8
Massa volúmica (g/ml) a 23°C	1,165	1,212	1,200	1,322	1,272	1,243	1,241
PROPRIEDADES APÓS DILUIÇÃO							
Diluente (%)	6,0	3,3	2,5	4,4	---	---	---
Visc. ICI Cone&Placa a 25°C (P)	2,1	3,2	3,6	4,0	---	---	---
Visc. DIN 4 23°C (s)	70	70	90	70	---	---	---
Teor COVs teórico (g/l)	457	299	298	276	38	107	95

A Tabela 12 apresenta os resultados das propriedades dos esmaltes durante e após a sua aplicação num substrato.

No caso do esmalte D, nos ensaios de cor e brilho, prepararam-se filmes de espessura húmida igual a 100 µm, pois com 300 µm húmidos estes ficavam com um aspecto enrugado devido à dificuldade de secagem em profundidade.

Tabela 12 – Propriedades dos esmaltes na aplicação.

Propriedades	Norma de Ref ^a	BASE SOLVENTE				BASE AQUOSA		
		Esm. A Padrão	Esm. B 75% + AMP+ Água	Esm. C 75% + RP + Água	Esm. D 90%	Esm. E Emul- são Alquíd.	Esm. F Acrílica Homo- génea	Esm. G Acrílica Hetero- génea
Aplicabilidade (B-Boa; R-Razoável; M-Má)	NP1886: 1982	B	B	B	B	B	B	B
Defeitos ¹² Micro-espuma Bolhas de ar Marcas da trincha ¹³	ISO 4628/1: 1982	0 0 0-1	0 0-1 1	0 0 0	0 1 1	0 0 0	0 0 0	0 0 0
Nivelamento	ISO 4628/1: 1982	0	0	0	0	0	0	1-2
Cor L* a* b*		96,73 -0,91 3,74	95,90 -0,94 3,20	95,87 -0,88 2,89	95,74 -1,41 1,95	95,74 -1,21 3,50	97,84 -0,71 1,61	97,83 -0,55 1,25
Brilho (u.b.) ∠ 20° ∠ 60°	NP EN ISO 2813:2001	78,0 84,5	86,7 93,0	85,4 92,2	82,9 88,7	87,0 97,2	51,9 75,2	43,9 71,1
Razão de Contraste (%)	ISO 7724- 1:1984	96,10	94,96	93,24	98,02	91,81	91,63	92,78
Tempo de secagem (h) Superficial Profundidade	NP EN ISO 1517:1997	3,5 6,0	10,0 12,0	5,5 6,0	8,0 11,5	2,5 7,0	14 --- ---	
Dureza Pendular König (s) 1 dia 2 dias 3 dias 7 dias 14 dias	NP 2400:1984	22 24 29 36 42	19 22 22 26 26	20 26 29 33 40	12 13 13 13 16	16 17 20 23 26	29 39 39 42 47	23 27 30 35 43

¹² Escala de 0 a 5, em que 0 - ótimo e 5 - péssimo.

¹³ Brush marks.

¹⁴ Não se efectuaram ensaios de secagem no aparelho registador do tempo de secagem por se tratarem de dispersões acrílicas com secagem física por evaporação do solvente. No entanto efectuaram-se ensaios de secagem ao tacto. Ambos os esmaltes após 30 min de secagem, em condições de temperatura de humidade controladas, deixaram de apresentar a marca da impressão digital.

Propriedades	Norma de Ref ^a	BASE SOLVENTE				BASE AQUOSA		
		Esm. A	Esm. B	Esm. C	Esm. D	Esm. E	Esm. F	Esm. G
		Padrão	75% + AMP+ Água	75% + RP + Água	90%	Emul-são Alquíd.	Acrílica Homo-génea	Acrílica Hetero-génea
Sensibilidade à água								
<u>Absorção água cíclica (%)</u>								
1 dia		1,2	7,1	9,0	1,0	7,8	33,2	38,1
3 dias		1,5	7,9	11,4	1,4	7,3	12,5	26,2
7 dias		1,5	8,0	11,8	1,8	6,9	8,2	15,9
<u>Perda de massa (%)</u>								
1 dia		0,7	0,9	0,8	1,0	3,5	4,1	4,4
3 dias		0,7	0,7	0,5	1,0	1,1	1,1	0,9
7 dias		0,7	0,7	0,5	0,8	1,0	0,0	0,3
Resis. Empilhamento (g/cm ²)	NP EN							
	ISO 4622:1995	1kg/1h 187	1kg/2h 53	1kg/2h 30	1kg/1h 279	1kg/1h 157	1kg/1h 148	1kg/2h 139
Envelhecimento no escuro à temperatura ambiente								
<u>Após 30 dias</u>								
Brilho (u.b.)		76,6	87,6	82,1	84,5	80,6	42,6	39,7
∠ 20°		84,0	92,9	91,7	89,6	96,2	71,9	68,9
∠ 60°								
Amarelecimento - Δb* (u.a.)		1,11	1,35	1,70	2,08	1,37	0,20	0,00
Variação cor - ΔE (u.a.)		1,15	1,38	1,70	2,12	1,37	0,31	0,05
<u>Após 60 dias</u>								
Brilho (u.b.)		76,3	86,8	79,4	83,2	76,9	42,2	38,3
∠ 20°		83,9	93,9	89,4	88,9	94,3	71,4	68,9
∠ 60°								
Amarelecimento - Δb* (u.a.)	MR520 ¹⁵	2,49	2,28	2,20	3,08	2,01	0,17	-0,01
Variação cor - ΔE (u.a.)		2,50	2,28	2,20	3,14	2,02	0,23	0,07
<u>Após 90 dias</u>								
Brilho (u.b.)		76,3	89,4	79,7	83,0	78,2	41,1	36,7
∠ 20°		84,0	94,4	90,2	88,8	94,2	70,9	67,9
∠ 60°								
Amarelecimento - Δb* (u.a.)		3,51	3,15	2,51	5,26	2,46	0,12	0,01
Variação cor - ΔE (u.a.)		3,52	3,16	2,51	5,36	2,46	0,22	0,07

¹⁵ MR520 – Método Resiquímica.

Propriedades	Norma de Refª	BASE SOLVENTE				BASE AQUOSA		
		Esm. A	Esm. B	Esm. C	Esm. D	Esm. E	Esm. F	Esm. G
		Padrão	75% + AMP+ Água	75% + RP + Água	90%	Emul-são Alquíd.	Acrílica Homogênea	Acrílica Heterogênea
Envelhecimento em QUV (672 horas)								
Brilho (u.b.)	NP ISO 11507: 1999							
∠ 20°		61,0	25,8	12,6	57,3	8,7	2,5	3,8
∠ 60°		85,9	65,3	50,7	82,7	51,5	17,0	31,5
Amarelecimento - Δb*								
(u.a.)		0,09	0,43	-0,68	-0,14	-0,12	-0,14	0,03
Variação cor - ΔE								
(u.a.)		0,70	0,60	0,82	0,19	0,44	0,14	0,35
Defeitos								
Fissuração		0	0	0	0	0	0	0
Gizamento	0	0	0	0	0	0	0	
Empolamento	0	0	0	0	0	0	0	
Bolhas de ar	0	0	0	0	0	0	0	

APÊNDICE D – DEFEITOS OBSERVADOS NA APLICAÇÃO DOS ESMALTES

Micro-espuma – são pequenas bolhas de ar existentes no interior do revestimento. Forma-se devido à presença de tensioactivos que migram para interface ar/líquido e rodeiam as micro-bolhas.

A micro-espuma é apenas visível com lupa ou microscópio e pode ser responsável por uma redução de brilho do revestimento.

Bolhas de ar – inclusões de ar na película do filme, que podem ser libertadas sem consequências, se a viscosidade do filme for suficientemente baixa e a película se manter fluida durante o tempo suficiente. No caso de evaporação rápida dos solventes, o aumento de viscosidade à superfície impede a saída do ar e este fica retido sob a forma de bolhas no interior do filme de revestimento.[37]

Marcas da trincha (*Brush Marks*) – superfície irregular do filme resultante de uma má molhagem do substrato e mau nivelamento.[38]

Gizamento – formação de um pó branco à superfície do revestimento, quando este é exposto a condições climáticas adversas. Uma das causas é a degradação do ligante que permite uma migração dos pigmentos e cargas para a superfície. [39]

Empolamento – formação de bolhas sob a superfície do revestimento, resultantes da libertação de solventes do próprio revestimento ou de humidade existente no substrato. [39]